Untersuchungen

über

die Passivität des Eisens.

Inaugural-Dissertation,

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Emil Ramann

aus Arnstadt.

Frankenberg i. S.

Druck von C. G. Rossberg.

1882.

Untersuchungen

über

die Passivität des Eisens.

Inaugural-Dissertation,

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Emil Ramann

aus Arnstadt.

Frankenberg i. S.
Druck von C. G. Rossberg.
1882.

Dem Kaiserlichen Regierungsrath

Herrn

Professor Dr. Eugen Sell

in aufrichtiger Ergebenheit und herzlicher Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Forstakademie Eberswalde ausgeführt. Mit grösster Bereitwilligkeit wurde mir eine ausgiebige Benutzung der Hülfsmittel der Akademie gestattet. Hierfür und für die Gewährung der zur Ausführung dieser Arbeit nothwendigen freien Zeit bin ich namentlich Herrn Professor Dr. Remelé zu grossem Danke verpflichtet.

Literaturübersicht.

James Keir: Von der Präcipitation des Silbers aus Salpetersäure durch Eisen. Phil. Transact. V. 80 p. 359, 1790 (übersetzt in Schweigg. J. Bd. 53 p. 151).

Dr. Gustav Wetzlar: Ueber die Reduktion der Metalle durch einander auf nassem Wege. Schweigg. J. Bd. 49 p. 471 u. Bd. 50 p. 88. 1827.

M. G. Fechner: Ueber Umkehrung der Polarität in der einfachen Kette. Schweigg. J. Bd. 53 p. 61. 1828.

Schweigger-Seidel: Nachwort dazu. Schweigg. J. Bd. 53 p. 170.

Dr. G. Wetzlar: Schweigg. J. Bd. 56 p. 214. 1829.

Biot-Fechner: Lehrbuch der Experimentalphysik. 2. Aufl. III. Bd. p. 417. 1829.

H. Braconnot: Ueber einige Eigenschaften der Salpetersäure. Ann. chim. phys. T. 53 p. 286; Pogg. Ann. Bd. 29 p. 173. 1833.

J. F. W. Herschel: Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen. Ann. chim. phys. T. 54 p. 87; Pogg. Ann. 32 p. 211.

C. F. Schönbein: Ueber das Verhalten des Zinns und Eisens gegen Salpetersäure. Pogg. Ann. 37 p. 390. 1836.

C. F. Schönbein: Weitere Beobachtungen. Pogg. Ann. 37 p. 590.

C. F. Schönbein: Weitere Beobachtungen des Verhaltens des Eisens gegen die Salpetersäure. Pogg. Ann. 38 p. 444.

C. F. Schönbein: Ueber das Verhalten des Eisens zum Sauerstoff. Pogg. Ann. 38 p. 492.

Faraday: Phil. Mag. [3] Vol. 9 p. 53–65. (Enthält Brief von Schönbein und eigne Beobachtungen.)

C. F. Schönbein: Bemerkungen über Faraday's Hypothese in Betreff der Ursache der Passivität des Eisens in Salpetersäure. Pogg. Ann. 39 p. 137.

A. Mousson: Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Salpetersäure gegen oxydirbare Metalle. Pogg. Ann. 39 p. 3630 u. Bibl. univers. de Genève 1836.

C. F. Schönbein: Ueber die Unzulänglichkeit der bisherigen Hypothesen über die Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 39 p. 342.

C. F. Schönbein: Ueber das Verhalten von Zink und Eisen gegen die Salpetersäure. Ann. Chem. Pharm. 21 p. 175.

Faraday: Phil. Mag. [3] 10 p. 175.

C. F. Schönbein: Neuer Beweis für den chemischen Ursprung der voltaïschen Elektricität. Pogg. Ann. 39 p. 351.

C. F. Schönbein: Neue Beobachtungen über Erregung und Aufhebung der Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 40 p. 193.

C. F. Schönbein: Einige Bemerkungen über die chemische Beschaffenheit der irisirenden Metallflächen. Pogg. Ann. 40 p. 621.

C. F. Schönbein: Neue Beobachtungen über die Erregung der Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 41 p. 41.
Berzelius: Jahresbericht, deutsch von Wöhler 1838 p. 222.
Thomas Andrews: Phil. Mag. [3] V. 12 p. 305; Auszüge in Pogg. Ann. 45 p. 121 und Ann. Chem. Pharm. 24 p. 34.
G. Th. Fechner: Beitrag zu den elektrochemischen Merkwürdigkeiten der salpetersauren Silberlösung. Pogg. Ann. 47 p, 1.
J. Noad: On the peculiar voltaïc condition of iron. Phil. Mag. [3] V. 10 p. 276.
Buff: Ueber die veränderliche Stärke galvanischer Erregungen zwischen Metallflächen und Flüssigkeiten. Ann. Chim. Pharm. 34 p. 241 (von Seite 256 an über Eisen).
H. Schröder: Ueber elektrische Ströme durch ungleichzeitiges Eintauchen homogener Metalle. Pogg. Ann. 54 p. 57.
Martens: Untersuchungen über die Passivität der Metalle. Bull. C. acod. rod. d. Bruxell. T. 8 p. 305; Pogg. Ann. 55 p. 437 u. 612.
C. F. Schönbein: Beobachtungen über einige elektrolysirende Wirkungen der einfachen Kette. Pogg. Ann. 57 p. 35.
C. F. Schönbein: Beobachtungen über einen eigenthümlichen Zustand des Eisens. Pogg. Ann. 57 p. 35.
E. Millon: Untersuchungen über die Salpetersäure. Compt. rend. T. 14 p. 204 (Auszug in Pogg. Ann. 57 p. 218).
Barreswil (Journal de Pharmac.): Ann. Chem. Pharm. 48 p. 209.
Martens: Ueber die Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 61 p. 121.
Berzelius: Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. Bd. 2 p. 699—704. 1844.
Martens: Reflections sur le théorie electro-chimique. Nouv. Mem. de l'acd. d. Bruxell. Bd. 10.
Joule: Phil. Mag. [3] 24 p. 108.
W. Beetz: Ueber das Anlaufen des Eisens und dessen Zusammenhang mit der Passivität. Pogg. Ann. 62 p. 234.
Berzelius: Jahresbericht 1844 p. 146.
S. Ohm: Galvanische Einzelheiten. Pogg. Ann. 63 p. 389. Darin Abhandlung von Leykauf p. 401.
Martens: Bemerkungen zu Beetz „Passivität des Eisens". Pogg. Ann. 63 p. 412.
W. Beetz: Ueber die voltaïsche Polarisation des Eisens. Pogg. Ann. 63 p. 415.
B. Phillips: On the passive state of Iron. Phil. Mag. [3] 33 p. 509.
W. Beetz: Ueber die Passivität des Eisens. Pogg. Ann. 67 p. 186.
W. Beetz: Ueber die Veränderungen der elektromotorischen Kraft des Eisens. Pogg. Ann. 67 p. 365.
Martens: Bullet. de l'Acad. de Bruxelle B. 19.
Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl. Bd. I p. 326—332.
Wilhelm Rollmann: Ueber das galvanische Verhalten des Eisens zur Salpetersäure. Pogg. Ann. 73 p. 406.
Dr. G. Wetzlar: Ueber die Passivität des Eisens u. s. w. Pogg. Ann. 73 p. 417.
J. Nicklés: Ueber die Passivität von Kobalt und Nickel. Compt. rend. T. 37 p. 284; Pogg. Ann. 90 p. 351.
St. Edmé: Compt. rend. T. 52 p. 920.
Boutmy et Chateau: Cosmos T. 19 p. 117.
W. Heldt: Ueber die sogenannte Passivität der Metalle. J. pr. Chem. 90 p. 257.
J. M. Ordway: Sill. Amer. J. [2] 40 p. 416 (Auszug in J. pr. Chem. 99 p. 366).
P. de Regnon: Compt. rend. 79 p. 299. 1877.
A. Renard: Compt. rend. Bd. 79 p. 508.
Fr. Exner: Ueber die Natur der galvanischen Polarisation (nur zum Theil). Wied. Ann. Bd. 6 p. 370. 1879.
B. Varenne: Compt. rend. 89 p. 783. 1879.

Mit dem Namen der Passivität des Eisens bezeichnet man einen eigenthümlichen Zustand desselben, welcher seit seiner Entdeckung eine grosse Zahl von Arbeiten veranlasst und zur Aufstellung der verschiedensten Theorien geführt hat, ohne dass es gelungen wäre, die Ursache der Passivität endgültig festzustellen. Die vorliegende Arbeit wurde durch den Wunsch hervorgerufen, auf dem noch nicht betretenen Wege der Gewichtsanalyse einer Lösung des Problems näher zu kommen und namentlich festzustellen, ob chemische Umsetzungen beim Eintritt der Passivität stattfinden.

Zunächst galt es die ausgedehnte Literatur, welche diesem Gegenstand gewidmet ist, sorgfältig zu studiren, sowie die bisher bekannten Thatsachen einer kritischen Prüfung zu unterwerfen.

Die vorstehende Zusammenstellung giebt eine Uebersicht der dem Verfasser erlangbaren Literatur und darf wohl die Vermuthung ausgesprochen werden, dass wichtigere Arbeiten nicht übersehen worden sind. Andere nur beiläufig auf diesen Gegenstand Bezug nehmende Aeusserungen finden sich in Faraday's grossen Arbeiten über die Elektricität, welche in den Phil. Trans. und in Uebersetzung in den Annalen der Physik und Chemie niedergelegt sind, namentlich ist hier die sechzehnte Reihe der Untersuchung anzuführen (Pogg. Ann. 52 p. 149), ferner die Arbeit von Fechner über Berührungselektricität (Pogg. Ann. 68 p. 1 und 225).

Die Thatsache, dass Eisen durch concentrirte Salpetersäure nicht angegriffen wird, war schon Bergmann bekannt[1]); auch die eigenthümliche Veränderung, welche das Eisen durch die Einwirkung der Säure erleidet, wurde schon 1790 durch James Keir einer genauen und eingehenden Untersuchung unterworfen, der seine Entdeckungen in den Phil. Transactions veröffentlichte.[2]) Diese Beobachtungen wurden jedoch vollständig vergessen, und 1826 entdeckte Dr. Gustav Wetzlar in Hanau aufs neue die

[1]) Bergmann. Dissertatio de diversa Phlogisti quantitate in Metallis Opusc. Phys. Chem. V. III p. 140.

[2]) Phil. Trans. V. 90 p. 359.

wichtigsten der Erscheinungen, welche jetzt unter dem Namen der Passivität des Eisens bekannt sind. Wetzlar legte seine Erfahrungen zunächst in zwei Arbeiten nieder, denen 1830 eine dritte folgte.[1])

Ungefähr gleichzeitig (1827) war Sir J. F. Herschel mit Arbeiten über denselben Gegenstand beschäftigt, theilte seine Beobachtungen jedoch erst 1834 mit,[2]) angeregt durch Versuche von H. Braconnot, welcher über die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Salze und Metalle eine Abhandlung veröffentlichte,[3]) ohne jedoch mit der Arbeit von Wetzlar bekannt zu sein.

Erst 1836 kam C. F. Schönbein, derjenige Forscher, welcher für die ausgedehnte Bearbeitung des Gegenstandes das meiste gethan hat, zu ähnlichen Resultaten. Auch er scheint keine Kenntniss von Wetzlar's Arbeiten besessen zu haben; wenigstens ignorirt er dieselben, wie auch die von Keir vollständig, erwähnt aber die Arbeit von Herschel.[4])

Schönbein theilte seine Entdeckung zunächst brieflich Faraday mit, der den Abdruck des Briefes im Philosophical Magazin veranlasste und gleichzeitig eine Reihe eigener Beobachtungen hinzufügte.[5])

In rascher Folge erschien nun eine grosse Reihe wichtiger Abhandlungen. Namentlich betheiligten sich Schönbein, Mousson, Martens, Andrews, Ohm, Beetz, Rollmann u. A. Die Arbeiten behandeln vorwiegend die physikalische Seite der Frage, welche zu einer Zeit besondere Aufmerksamkeit erregen musste, wo der Streit, ob die galvanische Elektricität ausschliesslich durch chemische Aktion erzeugt werde, oder auch durch Contakt hervorgerufen werden könne, seinen Höhepunkt erreicht hatte. In der Mitte der vierziger Jahre verliert sich das Interesse für den Gegenstand bedeutend, nach 1848 ist in Deutschland nur noch eine Arbeit von W. Heldt veröffentlicht,[6]) der sich in einen befremdenden Gegensatz zu fast allen seinen Vorgängern stellt. In Frankreich hingegen erscheinen noch eine beträchtliche Zahl von Arbeiten, ohne bei der meist mangelnden Literaturkenntniss die Wissenschaft wesentlich zu bereichern. Um so werthvoller ist die Arbeit von Ordway,[7]) die eine Fülle von sorgsamen Beobachtungen enthält.

Die Passivität des Eisens besteht in einer eigenthümlichen Veränderung, welche dasselbe unter bestimmten Verhältnissen erleidet. Die reactiven Eigenschaften scheinen aufgehoben und

---

[1]) Schweigg. Journ. Bd. 49 p. 470, Bd. 50 p. 88 und Bd. 56 p. 214.
[2]) Ann. chim. phys. T. 54 p. 87.
[3]) Ann. chim. phys. T. 53 p. 286.
[4]) Pogg. Ann. 37 p. 590.
[5]) Phil. Mag. [3] V. 9 p. 53—65.
[6]) J. pr. Chem. Bd. 90 p. 257.
[7]) Sill. Amer. Journ. [2] 40 p. 316.

das Eisen tritt scheinbar in die Reihe der edlen Metalle. Es verliert die Löslichkeit in verdünnten sauerstoffhaltigen Säuren, verhält sich elektrisch negativ gegen Kupfer, Silber u. s. w., reducirt deren Salze nicht mehr, steht überhaupt in seinem physikalischen Verhalten dem Platin sehr nahe. Der Wunsch, dem Eisen diese Eigenschaften dauernd zu verleihen und dadurch für die Technik nutzbar zu machen, musste früh auftauchen und sind wohl nicht wenige der Arbeiten, welche die Passivität des Eisens behandeln, durch die Verfolgung dieses Zieles hervorgerufen worden.

Die bekannteste Methode, Eisen in den passiven Zustand überzuführen, ist die Behandlung mit concentrirter Salpetersäure. Bringt man Eisen mit völlig reiner Oberfläche, am besten vorher abgefeilt und mit Smirgel polirt, in Salpetersäure von 90—100 % HNO_3 Gehalt, so ist eine Einwirkung der Säure kaum bemerkbar, bei 80—90 %tiger Säure findet geringe Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe statt, welche sich vermehrt, je mehr die Concentration der Säure sinkt, bis solche von 46—47 % Gehalt (spc. G. = 1,36) nicht mehr fähig ist, den passiven Zustand des Eisens bei gewöhnlicher Temperatur zu erzeugen.

Benutzt man verhältnissmässig schwache Säure, etwa von 1,34 spc. G., welche Eisen nicht mehr passiv macht, so gelingt es oft noch, die Passivität hervorzurufen, wenn man das Eisen ein- oder mehrere male aus der Säure herausnimmt und wieder eintaucht; es ist dies schon von Herschel und Schönbein angegeben worden.[1])

Hat man Salpetersäure wiederholt benutzt, Eisen passiv zu machen, so verliert sie allmählig die Fähigkeit, diese Einwirkung auszuüben, namentlich gilt dies von mässig concentrirten Säuren; hoch concentrirte können sehr lange Passivität hervorrufen. Herschel sucht, wohl mit gutem Grunde, die Ursache dieser Veränderung in der entwickelten salpetrigen Säure.[2])

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Eisen war man lange im Unklaren, rauchende Säure vermag Passivität zu erzeugen, ja Keir stellte seine Beobachtungen fast alle mit „phlogistisirter Salpetersäure“ an. Leykauf wies nach, dass wasserfreie, flüssige salpetrige Säure Eisen nicht verändert;[3]) aber erst Beetz verdanken wir vergleichende Untersuchungen.[4])

Er erwärmte rauchende Salpetersäure gelinde, bis die rothe Färbung nahezu verschwunden war, verdünnte dann die so veränderte und die ursprüngliche Säure mit gleichen Volumen Wasser und fand, dass die von salpetriger Säure befreite Flüssigkeit noch Eisen passiv zu machen vermochte, nicht aber die ursprüngliche.

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 32 p. 214 und Bd. 38 p. 444.
[2]) Pogg. Ann. 63 p. 213.
[3]) Pogg. Ann. 67 p. 399.
[4]) Pogg. Ann. 67 p. 189.

Ein zweiter Versuch bestand darin, dass Beetz in eine Salpetersäure, welche eben noch Eisen passiv machen konnte, salpetrige Säure einleitete; dieselbe wurde dadurch unfähig, noch weiter Passivität zu erzeugen.

Salpetersäure mit Schwefelsäure versetzt wirkt, wie zu erwarten ist, wie concentrirte Säure und macht Eisen passiv. Selbst ein mässiger Zusatz von Schwefelsäure genügt dazu.[1])

Ausser der Salpetersäure sind noch eine Reihe oxydirender Körper angegeben, welche Eisen passiv zu machen vermögen, so von Phillips die Chromsäure, Jodsäure, Chlorsäure und Wasserstoffsuperoxyd[2]); Beetz arbeitete ebenfalls mit Chlor-, Brom- und Jodsäure, die er durch Eintragen von Salzen dieser Säuren in Schwefelsäure darstellte.[3]) Boutmy und Chateau fügen diesen noch Arsensäure, übermangansaures Kalium und Kaliumpyrochromat hinzu, ohne jedoch genauere Angaben über die Anwendung derselben zu machen.[4]) Die Behauptung von Martens, dass absoluter Alkohol, Eisessig, sowie in schwächerer Weise Lösungen von Schwefelkalium und Kali Eisen passiv zu machen vermögen,[5]) wurde von Beetz[6]) und Rollmann[7]) widerlegt.

Ich habe eine grosse Zahl von Versuchen mit den angegebenen Körpern gemacht, aber fast stets negative Resultate erhalten.

Was zunächst die Chlorsäure betrifft, so verwendete ich reine Säure von 1,2 spc. G.; das Eisen wurde in derselben enargisch gelöst; es bildete sich eine tiefbraune Flüssigkeit, welche man als eine Lösung von chlorsaurem Eisenoxyd deutet.[8]) Verdünntere Lösungen verhielten sich in gleicher Weise. Ein Zusatz von Schwefelsäure hatte keine andere Folge, als dass sich die Chlorsäure zersetzte, während gleichzeitig das Eisen stark angegriffen wurde. Gleiche Resultate erhielt ich, wenn ich chlorsaures Kalium mit concentrirter Schwefelsäure zusammenbrachte; starkes Kühlen des Gefässes zeigte sich wirkungslos. Eine Unlöslichkeit des so behandelten Eisens konnte ich ebensowenig bemerken, wie andere passive Eigenschaften. Nicht glücklicher war ich mit einer concentrirten Lösung von Jodsäure. Der Angriff auf das Eisen begann sofort unter Abscheidung eines fleischrothen Niederschlags, ein Lösen des Eisens zu einer klaren Flüssigkeit, wie es A. Connel beobachtete[9]), konnte ich nie bemerken. Aus der Flüssigkeit herausgenommen, verhielt sich das Eisen aktiv.

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 41 p. 54.
[2]) Phil. Mag. [3] 33 p. 509.
[3]) Pog. Ann. 67 p. 191.
[4]) Cosmos T. 19 p. 117.
[5]) Pogg. Ann. 55 p. 437; Bull. de l'Acad. de Brux. T. 10 p. 305.
[6]) Pogg. Ann. 67 p. 191.
[7]) Pogg. Ann. 73 p. 416.
[8]) Wächter, J. prakt. Chem. 30 p. 321.
[9]) N. Ed. Phil. J. 11 p. 72; Gmelin Kraut, Handbuch III p. 351.

Ebenso negative Erfolge bekam ich durch Anwendung von Chromsäure; mochte sie nun in Form höchst concentrirter wässeriger Lösung angewendet werden oder erst durch Schwefelsäure aus pyrochromsaurem Kalium abgeschieden werden. Auch die vielfach benutzte Oxydationsflüssigkeit aus $1\frac{1}{2}$ Thl. Chromsäureanhydrit, 1 Thl. Wasser und 1 Thl. Eisessig erwies sich als unfähig, Passivität zu erzeugen.

Wandte ich aber einen galvanischen Strom an und benutzte Eisen als positive Elektrode in denselben Lösungen, so erhielt ich, namentlich bei stärkeren Verdünnungen, stets passives Eisen, wie dies auch schon Phillips gefunden hat, dem ich in der Anordnung des Apparates folgte[1]). (Er brachte die Flüssigkeit in eine Platinschale und verband diese mit dem negativen Leitungsdrahte, das Eisen tauchte als positive Elektrode frei ein.) Später werden noch ähnliche Erscheinungen besprochen werden und ist es wohl zweifellos, dass die so erzeugte Passivität eine Wirkung des galvanischen Stromes ist. Woher jedoch die Verschiedenheit meiner Resultate von denen, welche ein so vorzüglicher Beobachter wie Beetz gefunden hat[2]), rührt, weiss ich mir nicht zu erklären. Ich führte diese Versuche mit dem reinsten Schmiedeeisen aus, welches ich erlangen konnte.

Eine weitere Form, die Passivität des Eisens zu erregen, lehrte Schönbein kennen. Er erhitzte Eisenfeile über einer Spiritusflamme und fand, dass dann Salpetersäure das Eisen nicht mehr löst. Erhitzte er einen Eisendraht an der Luft, so wurde derselbe ebenfalls passiv[3]).

Die Ursache, welche das Anlaufen des Eisens beim Erwärmen veranlasst, war Gegenstand eines lebhaften Streites zwischen Martens und Beetz. Ersterer konnte zwar die Oxydbildung beim Erhitzen des Eisens an der Luft nicht läugnen, suchte aber die Passivität auf eine Wirkung der Wärme zurückzuführen. Er wurde dazu veranlasst, als er einen Eisendraht nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom noch passiv fand[4]). Beetz hingegen wies überzeugend nach, dass der Wasserstoff, mit welchem Martens gearbeitet hatte, nicht rein, namentlich aber nicht trocken gewesen war. Benutzte Beetz elektrolytisch entwickelten und genügend getrockneten Wasserstoff zur Reduction, so erhielt er stets aktives Eisen[5]). Gleichfalls aktiv bleibt das Eisen, wenn es vorsichtig in geschmolzenes Wismuth eingeführt wird[6]). Der Nachweis war so geliefert, dass Erwärmen allein eine Veränderung des Eisens nicht bewirkt.

Das Hauptinteresse weckte aber die Fähigkeit des passiven

---

[1]) Phil. Mag. [3] 33 p. 509.
[2]) Pogg. Ann. 37 p. 392—394.
[3]) Pogg. Ann. 37 p. 392—394.
[4]) Pogg. Ann. 61 p. 125.
[5]) Pogg. Ann. 62 p. 136.
[6]) Pogg. Ann. 62 p. 394.

Eisens, auch unverändertes Eisen durch Berührung in denselben eigenartigen Zustand zu versetzen. Schönbein fand zuerst, dass ein durch Erhitzen oxydirter Eisendraht in seiner ganzen Länge passiv ist, wenn man das oxydirte Ende zuerst in verdünnte Salpetersäure eintaucht und erst dann allmählig andere Theile des Drahtes; nie aber, wenn man umgekehrt verfährt. Schönbein stellte Versuche mit zwanzig und dreissig Fuss langen Drähten an, und fand trotzdem das nicht oxydirte Ende passiv[1]).

Die gleiche Fähigkeit, Eisen passiv zu machen, kommt auch dem Eisen zu, welches auf anderem Wege als durch Erhitzen die Passivität erlangt hat. Steht ein passiver Draht in mässig verdünnter Salpetersäure und lässt man, unter Vermeidung stärkerer Reibung, an denselben entlang unveränderte Eisendrähte in die Flüssigkeit gleiten, so werden auch diese passiv[2]). Schönbein nannte solche Drähte „secundär passiv"; er führt dabei an, dass sie ihre Passivität leicht verlören, namentlich selten im Stande seien, dieselbe auf neue Drähte zu übertragen.[3])

Da bei diesen Erscheinungen offenbar galvanische Wirkungen in Frage kommen, so untersuchte Schönbein das Verhalten anderer Metalle zum Eisen. Die elektropositiveren zerstören die Passivität, diejenigen, welche elektronegativer als Eisen sind, namentlich Gold und Platin, waren nicht nur ohne Wirkung auf passives Eisen, sondern zeigten sich auch fähig, aktives in passives zu verwandeln[4]). Schon vor Schönbein hatte sich Herschel mit derselben Frage des Verhaltens anderer Metalle zum passiven Eisen beschäftigt und sorgsame Beobachtungen angestellt[5]).

Kleine Mengen von Gold und Platin reichen schon aus, die Passivität zu erzeugen, z. B. wenn man einen Eisendraht einige Linien tief in Platinchloridlösung taucht und dann das mit Platin überzogene Ende zuerst in die Säure bringt, ist der Draht passiv[6]). Andere Versuche stellten fest, dass selbst in Aktion begriffenes Eisen durch Berührung mit einer grösseren Platinfläche passiv werden kann[7]). Faraday, dem Schönbein seine Versuche mittheilte, zeigte, dass auch der Kohlenstoff in seiner stark elektronegativen Form, als Graphit oder als dichte Holzkohle (von Buxbaum), dieselbe Fähigkeit hat[8]).

Später fand Schönbein, dass die stark elektronegativen Superoxyde, namentlich die des Bleies und des Silbers, ebenfalls Eisen passiv zu machen vermögen[9]).

Beobachtungen, welche im Wesentlichen den Inhalt der

---

[1]) Schönbein, Pogg. Ann. 37 p. 394.
[2]) l. c. p. 398.
[3]) l. c. p. 396.
[4]) Pogg. Ann. 37 p. 396.
[5]) Pogg. Ann. 32 p. 215.
[6]) Schönbein, Pogg. Ann. 37 p. 397.
[7]) cf. Renard, Compt. rend. 79 p. 508; Herschel, Pogg. Ann. 32 p. 211.
[8]) Phil. Mag. [3] 9 p. 63.
[9]) Pogg. Ann. 40 p. 621.

letzten Ausführungen recapituliren, theilte P. de Regnon, offenbar als neu, 1874 mit[1]) und A. Renard bestätigte dieselben[2]).

Ebenfalls passiv wird Eisen, wenn man es als positive Elektrode eines galvanischen Elementes benutzt, in Flüssigkeiten, in denen Sauerstoff abgeschieden werden kann, also in den meisten Säuren, den Alkalien, deren Carbonate u. s. w. Passivität wird nicht erzeugt in reducirenden sauerstoffhaltigen oder in sauerstofffreien Körpern. Zu den ersteren gehören z. B. schweflige Säure, phosphorige Säure, Lösungen von unterschwefligsauren Salzen; zu den letzteren namentlich die löslichen Schwefelmetalle, die Haloidsäuren und deren Salze.

Die Lösungen mancher Salze vermögen ebenfalls Eisen passiv zu machen. Die ersten Versuche, welche Wetzlar zur Entdeckung der Passivität leiteten, bezogen sich auf die Lösungen von Kupfersalzen. Er fand, dass salpetersaures Kupfer in alkalischer Lösung nicht durch Eisen gefällt wird[3]). Eisen in oxalsaurer Kupfer-Ammoniaklösung (durch Zusatz von oxalsaurem Kupfer zu einer Lösung von Ammoniumoxalat erhalten) schlug zuerst Kupfer nieder, dasselbe löste sich jedoch rasch wieder, und die unveränderte Oberfläche des Eisens kam zum Vorschein[4]). Wetzlar fügt aber hinzu, dass seine Flüssigkeit stets etwas sauer war. Enthielt dasselbe überschüssiges Ammoniak, so wurde kein Kupfer gefällt. Er giebt für den Vorgang eine wenig wahrscheinliche Erklärung, wonach der Sauerstoff der Luft das abgeschiedene Kupfer oxydiren soll[5]).

Verschiedene Versuche, welche ich mit auf anderem Wege dargestellter ammoniakalischer Kupferoxydlösung machte, zeigten mir, dass Eisen immer im unveränderten Zustande verblieb, obwohl kein Kupfer gefällt wurde. Ich erhielt die verwendete Lösung, indem ich Kupfersulfat mit Ammoniak fällte, das entstandene basische Salz mit Kalilauge digerirte, bei gewöhnlicher Temperatur bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion auswusch und das so erhaltene blaue Hydroxyd in Ammoniak löste.

Genauer als die Erscheinungen, welche Eisen in den Lösungen von Kupfersalzen zeigt, sind diejenigen studirt, welche durch Einwirkung einer salpetersauren Silberlösung hervorgerufen werden. Schon Keir theilte die wichtigsten hierher gehörigen Thatsachen mit. Eine angesäuerte Silberlösung in Berührung mit metallischem Eisen gab sofort einen voluminösen Nieder-

[1]) Compt. rend. V. 79 p. 299.

[2]) Compt. rend. V. 79 p. 508. Herr A. Renard sagt: „er schätze sich glücklich (je suis heureux), dass seine im August angestellten Beobachtungen die im Juli angestellten des Herrn P. de Regnon bestätigen". Leider sind dieselben auch schon beinahe fünfzig Jahre (1836) früher gemacht und veröffentlicht worden.

[3]) Schweigg. J. 49 p. 472.

[4]) Schweigg. J. 50 p. 89.

[5]) l. c. p. 95.

schlag von metallischem Silber, der sich nach wenigen Augenblicken löste und das Eisen scheinbar unverändert zurückliess. Wandte er eine gesättigte (neutrale) Silberlösung an, so erhielt er auf einigen Eisenstäbchen Silber abgeschieden, auf anderen nicht. Er suchte den Grund dieser Erscheinung in besonderen Eisenarten[1]).

Wetzlar, der zu denselben Beobachtungen geführt wurde, giebt ein klares und anschauliches Bild der dabei auftretenden Veränderungen. Die neutrale Lösung brachte keine oder nur geringe Silberabscheidung hervor; setzte er aber vorher Salpetersäure zu, so bildete sich sofort eine erst schwarze, dann glänzendweisse, voluminöse Abscheidung von Silber, welche sich unter Entwicklung von Salpetrigsäuredämpfen wieder auflöste. Das Eisen blieb passiv und scheinbar unverändert zurück[2]). Benutzt man jedoch sehr verdünnte Silberlösung, so wird das Silber vollständig ausgefällt. Die Grenze, innerhalb welcher Silberlösung Eisen passiv machen kann, ist etwa bei einer Verdünnung von 1 Thl. Salz auf 20 Thl. Wasser. Wird Silberlösung zum Sieden erhitzt, so scheidet Eisen auch aus concentrirter Lösung alles Silber ab[3]).

Noch energischer als Silberlösung wirkt Quecksilberoxydulnitrat auf Eisen ein, man kann dabei Lösungen von starker, nach Schönbein selbst zweihundertfacher Verdünnung anwenden[4]). Bei längerem Stehen bemerkte ich jedoch stets eine Abscheidung von metallischem Quecksilber.

Nach Angaben von Fechner soll in einer neutralen Silberlösung ein Auflösen von Eisen nicht stattfinden, wenigstens giebt er an, dass nach 8—10maligem Abfeilen und Wiedereintauchen des Eisens in der benutzten Silberlösung Eisen durch Galläpfeltinctur nicht nachweisbar war[5]). Diese Mittheilung ist wohl nur theilweise richtig. Nur ein einziges Mal erhielt ich in einer Silberlösung, welche zur Erzeugung der Passivität benutzt war, keine Eisenreaktion. Ich fällte zum Nachweis jedesmal die Lösung vorsichtig mit Salzsäure aus und benutzte zur Prüfung der Flüssigkeit Rhodankalium. Bei Anwendung von Galläpfeltinctur als Reagenz auf Eisen wird der fein vertheilte, schwarze Niederschlag leicht übersehen.

Gleichzeitig hatte immer eine Abscheidung kleiner Mengen Silber stattgefunden, wie dies auch von Heldt angegeben wird[6]). Die Ursache, dass die Silberabscheidung so häufig übersehen worden ist, suche ich in der Thatsache, dass beim Lösen des Eisens in Salpetersäure Silber erst angegriffen wird, nachdem

[1]) Schweigg. J. 53 p. 153.
[2]) Schweigg. J. 50 p. 131.
[3]) l. c. p. 130.
[4]) cf. Pogg. Ann. 73 p. 419.
[5]) Schweigg. J. 53 p. 149.
[6]) J. prakt. Chem. 90 p. 257.

das Eisen vollständig gelöst ist. Arbeitet man mit pulverförmigem Eisen, so kann man nach dessen Lösung die Silberflitter in der Flüssigkeit schwimmen sehen und dieselben durch rasches Abgiessen isoliren. Ein weiterer Grund des mangelhaften Silbernachweises ist wohl in der beträchtlichen Löslichkeit des Chlorsilbers in saurer Eisenchloridlösung zu suchen[1]).

Zuweilen zeigen sich zwischen dem aktiven und passiven Zustande des Eisens eigenthümliche Mittelformen, von Herschel, der sie zuerst beobachtete, als „intermediäre Zustände"[2]), von Schönbein als „Pulsationen" bezeichnet[3]). Berührt man einen Eisenstab, der in mässig concentrirter Salpetersäure, etwa von 1,35 spc. G. liegt, mit einem in Lösung begriffenen Eisendrahte, so sieht man von der Berührungsstelle aus eine dunkle Schicht sich über das Eisen ausbreiten, während gleichzeitig Gasblasen aufsteigen; im nächsten Augenblick ist der grösste Theil des Eisens wieder blank, um dann sofort wieder, von der ersten Berührungsstelle aus, angegriffen zu werden. Dieser Wechsel zwischen dem aktiven und passiven Zustande wiederholt sich; die Schnelligkeit, mit welcher die entgegengesetzten Zustände auf einander folgen, wird grösser oder geringer und das Eisen geht dementsprechend in den aktiven Zustand über, oder fällt in den passiven zurück, je nachdem die äusseren Versuchsbedingungen das eine oder das andere Verhalten begünstigen. Durch ein Galvanometer ist nachzuweisen, dass mit den Pulsationen ein Wechsel des elektrischen Zustandes verbunden ist[4]).

Leichter zu erhalten und viel charakteristischer sind die gleichartigen Erscheinungen in einer angesäuerten Silberlösung (am besten von etwa 10 % Gehalt). Bei der Berührung mit einem aktiven Eisen oder Kupferdrahte erfolgt in der vorbeschriebenen Weise ein rasches Abscheiden und Wiederauflösen von Silber[5]). Nur kehrt das Eisen, wenn man nicht sehr verdünnte Lösungen angewendet hat, stets in den passiven Zustand zurück.

Was die Bedingungen betrifft, durch welche die Passivität aufgehoben wird, so lassen sie sich auf chemische und physikalische Wirkungen zurückführen.

Von grösstem Einfluss ist die Concentration der Flüssigkeit und die angewendete Temperatur. Schon die älteren Forscher machen hierauf bezügliche Angaben. So sagt Keir, dass aus siedender Silberlösung durch Eisen alles Silber ausgefällt werde.[6]) Herschel giebt an, das Eisen widerstehe in concentrirter Salpetersäure der Lösung durch dieselbe noch bei einer für die

---

[1]) cf. A. Jauer, Zeitschr. anal. Chem. 12 p. 177.
[2]) Pogg. Ann. 32 p. 213.
[3]) Pogg. Ann. 38 p. 448.
[4]) Fechner, Lehrbuch des Galvanismus p. 417.
[5]) Herschel, Pogg. Ann. 32 p. 211; Schönbein, Pogg. Ann. 38 p. 448.
[6]) Schweigg. J. 50 p. 130.

Hand unerträglichen Temperatur, nicht aber beim Sieden[1]); vereinzelte ähnliche Angaben finden sich noch wiederholt. Genaue Untersuchungen über die Einwirkung der Salpetersäure auf passives Eisen bei verschiedenen Temperaturen verdanken wir J. M. Ordway[2]), der die Temperaturgrenzen der Passivität für Schmiedeeisen und Stahl bestimmte. Von den mehrere Seiten füllenden Zahlenangaben seien nur einige Beispiele angeführt: Salpetersäure von 1,38 spc. G. macht Eisen bei 31° noch passiv, bei 32° tritt Lösung ein; farblose Säure von 1,42 spc. G. wirkt bis 51°, bei 52° erfolgt die Zersetzung.

Die Beobachtung, dass verdünnte Säuren nach längerer oder kürzerer Einwirkung das passive Eisen in den aktiven Zustand zurückführen, ist schon lange bekannt; wenn auch die Zeitdauer durch Zufälligkeiten beeinflusst wird.

Halogensäuren zerstören fast augenblicklich die Passivität, ebenso gelingt es leicht, dieselbe durch mechanische Mittel aufzuheben. Abreiben mit Sandpapier, ja sogar Ritzen mit Feuerstein oder einem scharfkantigen Glasstück zerstört die Passivität[3]).

In den meisten Fällen genügt schon einfaches Waschen mit Wasser, um die Passivität aufzuheben; namentlich gilt dies für Eisen, welches mit concentrirter Salpetersäure behandelt ist[4]). Die verschiedenen Eisensorten verhalten sich hierbei nicht gleich, namentlich nicht, wenn die Passivität durch Einwirkung salpetersaurer Salzlösungen erzeugt ist. Benutzt man Eisen als positive Elektrode eines galvanischen Elementes, oder erregt die Passivität durch ammoniakalische Silberlösung, so wird durch Waschen mit Wasser der Zustand des Eisens selten verändert. Bei Anwendung der später zu besprechenden Lösungen der Nitrate von Eisen, Aluminium, Nickel u. s. w. lässt sich die Passivität auch durch sorgfältiges Waschen mit Wasser nur selten aufheben.

Von anderen Flüssigkeiten giebt Beetz, als bestes Mittel passives Eisen trocken zu erhalten, Waschen mit Aether und Abdunstenlassen an[5]). Keir sagt, dass concentrirte Ammonflüssigkeit die Passivität nicht zerstöre[6]). Ich kann die letztere Angabe, die sonst ganz unbeachtet geblieben scheint, nur voll bestätigen. In weitaus den meisten Fällen bleibt das Eisen passiv, wenn es durch wiederholtes Eintauchen in Ammoniak gereinigt und mit Fliesspapier getrocknet ist.

Ein anderes Mittel, durch welches es mir gelang Eisen, auch wenn es durch Salpetersäure oder auf einem anderen Wege passiv gemacht worden war, zu waschen und zu trocknen, ist das Aceton. Die Wirkung des Ammoniaks und des Acetons auf das passive

---

[1]) Pogg. Ann. 32 p. 215.
[2]) Sill. Amer. Journ. [2] 40 p. 416.
[3]) Herschel, Pogg. Ann. 32 p. 212.
[4]) Herschel, Pogg. Ann. 32 p. 212.
[5]) Pogg. Ann. 63 p. 420.
[6]) Schweigg. J. 53 p. 151.

Eisen sind von Wichtigkeit, weil durch dieselbe mehrere auch in neuerer Zeit vertretene Hypothesen als unhaltbar erkannt werden.

Die atmosphärische Luft scheint ohne Einfluss auf passives Eisen zu sein. Aus verdünnter Salpetersäure herausgenommen, wird das Eisen zwar angegriffen, nicht aber wenn es noch mit concentrirter Säure befeuchtet ist. Es kann dann tagelang ohne Veränderung an der Luft liegen, wie Schönbein beobachtete und ich bestätigen kann.

Berührung des passiven Eisens mit elektropositiveren Metallen, wie Kupfer, Zink, Blei, Antimon, Wismuth, Zinn heben die Passivität des Eisens in sauren Flüssigkeiten auf[1]), ebenso wirkt die Berührung von Eisen, welches in Lösung begriffen ist. Die letzte Einwirkung ist darum von besonderem Interesse, weil je nach der Art und Weise der Berührung aktives Eisen passiv werden oder das passive aktiv machen kann. Das erstere tritt bei dem „sekundär passiven" Eisen ein, das letztere durch einmalige momentane Berührung[2]).

Indifferente Körper, soweit sie keine Verletzung der Oberfläche des Eisens veranlassen, sind bei der Berührung ohne Einwirkung[3]). Nichterreger der Elektricität, wie Phosphor, der in Salpetersäure in Lösung begriffen ist, ebenso kohlensaurer Kalk, der zersetzt wird u. s. w., sind ebenfalls ohne Einwirkung auf passives Eisen[4]).

Eine Aufhebung der Passivität tritt noch ein, wenn man das Eisen als negative Elektrode eines galvanischen Elementes benutzt; einerlei ob es durch Salpetersäure u. s. w. passiv gemacht ist, oder zuerst als positive Elektrode in einer Sauerstoff abscheidenden Flüssigkeit gedient hat[5]).

Zu bemerken ist noch, dass Eisen als positive Elektrode in sauren Flüssigkeiten, auch in Salpetersäure, allmählig gelöst wird. Leitet man einen starken elektrischen Strom durch die Flüssigkeit, wo Eisen als positive Elektrode dient, so wird durch die Lösung des Eisens die Sauerstoffabscheidung scheinbar nicht vermindert[6]).

Anderseits ist Eisen in Verbindung mit Platin oder allein in concentrirter Salpetersäure durchaus nicht unlöslich, sondern die Lösung schreitet dauernd weiter fort. Es ist dies von Phillips für Säure von 1,38 spc. G. untersucht[7]) und ich kann es für andere Concentrationsgrade bestätigen. Die Lösungsfähigkeit scheint aber mit zunehmender Concentration abzunehmen.

---

[1]) Pogg. Ann. 32 p. 211.
[2]) Schönbein, Pogg. Ann. 37 p. 395.
[3]) Herschel, Pogg. Ann. 32 p. 211.
[4]) Schönbein, Pogg. Ann. 37 p. 398.
[5]) Schönbein, Pogg. Ann. 37 p. 591.
[6]) Th. Andrews, Pogg. Ann. 45 p. 125.
[7]) Phil. Mag. [3] 33 p. 509.

Betrachtet man die Theorien, welche aufgestellt worden sind, um die Passivität des Eisens zu erklären, so zerfallen sie in zwei Hauptgruppen:

1) in solche, welche die Ursache in einer Veränderung des Eisens selbst suchen, ihre Vertreter sind Schönbein, Wetzlar, Noad, Fischer, Fechner, Herschel, Berzelius, Ordway;

2) in solche, welche eine chemische Oberflächenveränderung annehmen, ihre Vertheidiger sind Faraday, Braconnot, Mousson, Gmelin, Beetz, Rollmann, Heldt u. And., zu ihnen treten später Wetzlar und Berzelius über.

Die Anschauungen der Forscher, welche eine Erklärung nach der ersten Richtung versuchen, bieten für die genaue Untersuchung grosse Schwierigkeiten. Es würden dabei vorwiegende vergleichende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften des aktiven und passiven Eisens erforderlich sein. Da jedoch später nachgewiesen werden wird, dass chemische Umsetzungen die Ursache der Passivität sind, ist von Anstellung mühsamer und voraussichtlich nutzloser Versuche abgesehen worden. Die grosse Unwahrscheinlichkeit aller der hierher gehörenden Hypothesen ergiebt sich schon aus der Betrachtung, dass nicht physikalische Erscheinungen, wie z. B. die Aufnahme des Magnetismus im Stahl, in Frage kommt, sondern vorwiegend eine Aenderung des chemischen Verhaltens. Eine solche Veränderung könnte nur durch molekulare Umlagerung erklärt werden, eine Annahme, der jede experimentelle Grundlage fehlt. Es ist aber nicht ohne Interesse zu sehen, welche mannigfachen Versuche gemacht worden sind, und zu welchen Hypothesen sich Forscher hinreissen liessen, um Erscheinungen zu erklären, deren Ursache zuletzt nur in verhältnissmässig einfachen chemischen Umsetzungen zu suchen ist.

Ich lasse hier die geäusserten Anschauungen, nach der Zeit der Veröffentlichung geordnet, folgen:

Fechner spricht sich zunächst in einer Anmerkung seines Lehrbuchs wie folgt aus[1]), wobei er zunächst die Wirkung der Silberlösung zu erklären sucht: „Setzt man zu der Silberlösung mehr Salpetersäure, so wird durch den elektronegativen Zusatz die Positivität des Eisens gesteigert, oder seine negative Modification soweit aufgehoben, dass es nicht nur von Salpetersäure angegriffen wird, sondern auch Silber fällt und im gefällten Zustande zu erhalten vermag. Hat durch Lösung des Eisens die Menge der Salpetersäure abgenommen, so wird die Positivität des Eisens so geschwächt, dass es nicht weiter von Salpetersäure angegriffen wird und auch den Angriff auf das gefällte Silber nicht hindern kann, welches jetzt positiver gegen die Auflösung des Eisens wird."

In einer andern Arbeit nimmt er auf diese Verhältnisse be-

[1]) Biot-Fechner, Lehrbuch der Experimentalphysik. Bd. III p. 417.

sondere Rücksicht und führt den Gedanken einer positiven und einer negativen Eisenart weiter aus; er glaubt jedoch, dass zunächst nur die Oberfläche einer Einwirkung unterliegt; ihm scheint nur die Annahme einer materiellen Veränderung die Thatsachen begreiflich zu machen[1]).

Wetzlar hat seine ersten Anschauungen wenig scharf ausgedrückt, aus dem kurzen Bericht über einen Vortrag, in dem er diese Frage behandelt hat (in der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1830), ist kaum mehr zu ersehen, als dass er die Ursache der Passivität in einer Vibration der Moleküle sucht[2]).

Ebenso kurz ist die Aeusserung von Herschel über denselben Gegenstand, er spricht sich gegen die gleich zu behandelnde Anschauung von Braconnot aus und fährt fort „dies beweist, dass die Erscheinung von einem permanenten, elektrischen Zustande der Oberfläche der Moleküle herrührt"[3]).

Schweigger-Seidel steht im Ganzen den Anschauungen Fechner's nahe. Er sagt, „die chemische Wirkung ist nicht ausgeschlossen, bevor sie aber nicht nachgewiesen, auch nicht fest zu behaupten; es liesse sich eine blosse Veränderung des Gefüges an der Oberfläche des Eisens denken und die genannte Erscheinung würde dann vom krystall-elektrischen Gesichtspunkte aufzufassen sein"[4]).

Ausführliche, wenn auch nicht gerade durch Klarheit hervorragende Auseinandersetzungen hat Schönbein gegeben. In einer Arbeit, in der er eingehend die Wirkungen des elektrischen Stromes bespricht, äusserte er: „Vielleicht dürfte der Grund in der Fähigkeit der chemischen Affinität des Eisens liegen, eine polare Thätigkeitsform anzunehmen, d. h. unter gewissen Umständen anziehend, unter andern abstossend auf den Sauerstoff zu wirken"[5]). Noch ausführlicher ist Schönbein in einer späteren Arbeit, in der er die gleiche Hypothese weiter entwickelt[6]). Nachdem er die Einwirkung des Lichtes und der Wärme zur Erzeugung allotroper Modificationen besprochen, glaubt er dem galvanischen Strom eine gleiche Wirkung zuschreiben zu dürfen. Schönbein folgert dann weiter: „Es wäre nämlich nicht unmöglich, dass ein Eisentheilchen nicht nach allen Seiten hin ein in seiner Nähe befindliches Sauerstoffatom gleich stark anzöge, ja es liesse sich sogar als möglich denken, jedes Eisenmolekül habe zwei Hauptseiten von der Art, dass die eine Seite anziehend, die andere abstossend wirkte. Vielleicht hat auch der Sauerstoff in Beziehung auf das Eisen zwei chemische Pole. Geben

[1]) Schweigg. J. 53 p. 61.
[2]) Isis 1830 p. 661.
[3]) Pogg. Ann. 32 p. 214.
[4]) Schweigg. J. 53 p. 171 und 172.
[5]) Pogg. Ann. 38 p. 498.
[6]) Pogg. Ann. 44 p. 76.

wir nun jedem Eisentheilchen einen solchen polaren Gegensatz, so lässt sich denken, dass ein Strom, der aus dem fraglichen Metalle in eine der erwähnten (sauerstoffhaltigen) Flüssigkeiten tritt, dessen Theilchen so richtet, dass deren chemische Pole der gleichen Art, d. h. die den Sauerstoff anziehenden, nach innen oder nach der Axe des Stromes gerichtet würden; die Pole, die den Sauerstoff abstossen nach aussen, d. h. nach der Flüssigkeit."

Berzelius giebt aber schon in seinem Jahresberichte Schönbein eine Bemerkung zurück, die dieser über katalytische Erscheinungen gemacht hatte: „sollte es nicht besser sein, zu sagen, dass man über die Ursache nichts wisse?"[1])

In seinem Lehrbuche der Chemie äussert sich Berzelius über die Ursache der Passivität wie folgt: „Es ist klar, dass die Ungleichheiten in dem Zustande des Eisens darauf beruhen, dass das Wägbare darin, ungeachtet materiell dasselbe, andere elektrische Eigenschaften erhalten hat und dass das Eisen zu einem edleren (elektronegativeren) Metall übergegangen ist, mit sehr vermindertem Vereinigungsbestreben zu den elektronegativeren Grundstoffen[2])." Allein schon in demselben Jahre spricht sich Berzelius dahin aus, dass die Ausführungen von Beetz[3]) doch wohl eine Oxydation wahrscheinlich machten[4]).

Von den neueren Bearbeitern dieses Gegenstandes ist nur Ordway ähnlichen Anschauungen nähergetreten: „Vernünftig scheint mir die Ansicht zu sein, dass das Eisen molekular verändert wird, veranlasst durch einen augenblicklichen galvanischen Strom, welcher durch die erste Berührung des Eisens mit der Säure hervorgerufen wird. Eine solche Veränderung in der elektrischen und chemischen Verwandtschaft ist nicht merkwürdiger, wie die mechanische Veränderung des Stahls durch Erhitzen oder die Einführung von dauerndem Magnetismus in Stahl[5])."

Am besten schliesst man wohl hier die Ansicht von R. Phillips an. Die wörtliche Uebersetzung seiner Erklärung lautet, nachdem er vorher über die Wirkungen des galvanischen Stromes gesprochen hat: „Alle (Chromsäure, Chlorsäure, Wasserstoffsuperoxyd u. A.) sind Elektrolyte und leicht zu zersetzen, indem sie Sauerstoff abgeben; sie haben so die Neigung, sich an der Anode (nicht Kathode) mit dem Vorrath (tire) von Eisen zu verbinden, also Eisen zu zersetzen und zu oxydiren. Ich denke, dass der passive Zustand durch diese beiden Kräfte hervorgerufen wird, die gleichzeitig wirken und sich gegenseitig die Wage halten[6])."

Zahlreicher und naturgemäss der Besprechung zugänglicher

---

[1]) Berzelius, Jahresbericht 1838 p. 221.
[2]) Lehrbuch d. Chem. Bd. II p. 704. 1844.
[3]) Berzelius, Jahresbericht 1844 p. 146.
[4]) Pogg. Ann. 67 p. 365.
[5]) Sill. Amer. Journ. [2] 40 p. 324.
[6]) Phil. Mag. [3] 33 p. 510.

sind die Hypothesen, welche die Passivität durch eine äussere Einwirkung auf das Eisen, also durch eine chemische Veränderung desselben oder seiner Umgebung zu erklären suchen.

Eine Arbeit von Braconnot über die Einwirkung concentrirter Säuren auf Metalle und manche Salze, welche 1833 erschien[1]), suchte die geringe Einwirkung auf die Unlöslichkeit mancher Salze in starken Säuren zurückzuführen. Braconnot zog Eisen nicht in den Bereich seiner Untersuchungen, Herschel wurde aber durch diese Veröffentlichung veranlasst, mit seinen Arbeiten hervorzutreten. Er sprach sich dabei gegen die Anwendbarkeit jener Anschauung auf die Passivität des Eisens aus.

Ein entschiedener Anhänger der Braconnot'schen Ansicht war später W. Heldt[2]), der in einer umfangreichen Arbeit die Vertretung derselben übernahm. Er untersuchte eine ganze Reihe Metalle und bespricht die Einwirkungen auf Eisen eingehend. Er geht davon aus, dass salpetersaures Eisenoxydul in Säuren kaum, in concentrirter Salpetersäure gar nicht löslich sei[3]). Bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Eisen soll sich sofort wasserfreies Salz bilden, welches sich als durchsichtige, zarte Haut über das Metall ausbreite, während das Metall mit seinem natürlichen Glanze hindurchschimmere. Man könne den Ueberzug mit einer Loupe deutlich erkennen. Vorwiegend soll sich wasserfreies Oxydulsalz bilden, ist Eisen jedoch mit Platin in Berührung, so scheide sich sofort wasserfreies Oxydsalz ab, welches ebenfalls durchsichtig und glänzend sei und das Metall scheinbar in altem Zustande zurücklasse. Heldt läugnet gleichzeitig eine Reihe gut beobachteter Thatsachen, z. B. dass Eisen durch salpetersaure Silberlösung passiv gemacht werden kann. Er bringt dabei Eisen in die Silberlösung, wäscht es sorgfältig ab und findet es dann unverändert und aktiv. In der Literatur ist genügend häufig angegeben, dass ein solches Verfahren in den meisten Fällen die Passivität zerstört. Heldt ignorirt die physikalische Seite der Frage vollständig und kommt dadurch zu ganz unhaltbaren Behauptungen.

Was die Bildung unlöslicher Salze betrifft, so ist diese Hypothese mindestens einseitig und erklärt die Passivität, welche z. B. durch den galvanischen Strom hervorgerufen wird, gar nicht. Ganz unverständlich ist ferner, wie es möglich wäre, dass ein basisches oder wasserfreies Eisensalz in einer concentrirten Ammoniakflüssigkeit unzersetzt bleiben sollte.

Endlich ist die Annahme der Abscheidung eines wasserfreien Salzes rein willkürlich. Im Gegentheil findet man, dass eine schon hoch concentrirte Salpetersäure (von etwa 1,4—1,45 spc. G.), wenn dauernd mit Eisen in Berührung, reichliche Mengen desselben lösen und als Eisenoxydnitrat später absetzen kann.

[1]) Pogg. Ann. 29 p. 173.
[2]) J. prakt. Chem. 90 p. 257.
[3]) l. c. p. 266.

Ferner ist durch Ordway nachgewiesen, dass die in Frage kommenden Salze bei einer Temperatur leicht löslich sind, bei welcher die Passivität noch nicht aufgehoben wird[1]). Der Einwurf von Jörgensen, dass es sich nach Heldt um wasserfreies Salz handele[2]), während Ordway mit wasserhaltigem experimentirte, ist hinfällig, da die Bildung des ersteren gar nicht nachgewiesen ist. Ich muss hier noch hinzufügen, dass Eisen, welches auf einem der oben angegebenen Wege getrocknet war, keine Spur einer Salzhülle zeigte.

Eine ganz eigenthümliche Stellung nimmt Millon den Erscheinungen der Passivität gegenüber ein, er scheint einerseits eine Oxydation anzunehmen, anderseits spricht er sich über die Wirkung der Salpetersäure auf Metalle dahin aus, „wenn man eine allgemeine Regel aufstellen könnte, so wäre es die, dass die reine Salpetersäure mit Ausnahme der Alkalimetalle kein einziges angreift“[3]). Alle Oxydationserscheinungen sucht er auf die niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes zurückzuführen.

Eine andere Hypothese ist von Mousson auf Veranlassung von de la Rive aufgestellt worden[4]); er glaubte die Ursache der Passivität in einer Hülle von Salpetrigsäuregas, welche das Eisen umgeben soll, gefunden zu haben. Auf diese Hypothese muss etwas genauer eingegangen werden, weil in allerneuster Zeit L. Varenne dieselbe als neu aufgestellt hat[5]).

Mousson geht von der verschiedenartigen Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen aus; je nach Temperatur und Verdünnung bilden sich Oxydul- oder Oxydsalze; Verhältnisse, welche später von Ordway genauer studirt worden sind. In der verdünnten Säure wirkt der entwickelte Wasserstoff unter Ammoniakbildung auf die Salpetersäure; die concentrirte Säure wird dagegen in salpetrige Säure und Stickoxydgas zerlegt. Bei der concentrirten Säure tritt daher zunächst eine Oxydation des Eisens ein, das gebildete Salz wird aber nach Mousson gelöst, sodann „bildet sich vermuthlich theils in Folge der Desorganisation der Salpetersäure, die nicht auf die Stufe der Oxydgasentwicklung herabsinkt, theils in Folge einer physischen Auswahl, wovon die Capillarerscheinungen gemengter Flüssigkeiten manche Beispiele darbieten, eine Hülle durch Adhäsion fest gehaltener hinlänglich concentrirter, salpetriger Salpetersäure, um jeden ferneren Angriff zu hindern“[6]).

Ferner heisst es: „Nimmt man allmählig schwächere Säuren, so stellt sich jener Zustand immer schwerer und später ein, weil

---

[1]) Sill. Amer. Journ. [2] 40 p. 429.
[2]) Gmelin-Kraut, Handbuch III p. 367.
[3]) Compt. rend. T. 14 p. 904.
[4]) Pogg. Ann. 39 p. 330.
[5]) Compt. rend. T. 89 p. 783.
[6]) Pogg. Ann. 39 p. 333.

die salpetrige Säure erst nach einiger Zeit eine hinlängliche Concentration am Metall gewinnt. Bei noch grösserer Verdünnung endlich erfolgt die Oxydation mit Entwicklung von Stickoxydgas, wobei dann vorzüglich die heftige Bewegung und Mengung der Flüssigkeit das Haupthinderniss gegen die Herstellung jener statischen Verhältnisse, nämlich gegen die Ansammlung der nöthigen Menge salpetriger Säure wird[1]).“

In analoger Weise sucht Mousson die Wirkung der salpetersauren Salze, sowie die der galvanischen Ströme zu erklären, wobei angenommen wird, dass durch Einwirkung lokaler Ströme, welche der ersten Oxydbildung folgen, salpetrige Säure am positiven Pol abgeschieden wird.

Die erste Veröffentlichung der Arbeit von Mousson erfolgte im Septemberheft der Bibliothèque universelle de Genève 1836. Gleichzeitig mit der deutschen Redaktion derselben in Poggendorf's Annalen erschien eine Arbeit von Schönbein[2]), in welcher die Mousson'schen Anschauungen angegriffen und theilweise wiederlegt werden. Eine weitere scharfe Kritik von Beetz wies die vollständige Unhaltbarkeit derselben nach.

Ueberzeugende Gründe, welche dagegen sprechen, sind die Einseitigkeit der Anschauung, die nur auf die Salpetersäure und ihre Salze Rücksicht nimmt, ferner die Thatsache, dass man durch Waschen mit Aceton oder Ammoniak passives Eisen trocknen kann. Wie wenig die Hypothese wissenschaftlich durchgearbeitet war, zeigt die merkwürdige Auffassung der Elektrolyse der Salpetersäure. Am positiven Pol soll sich salpetrige Säure abscheiden und dadurch die Passivität erzeugen. Thatsächlich scheidet sich aus derselben, wie in allen derartigen Fällen, an der positiven Elektrode Sauerstoff, an der negativen Wasserstoff ab, welcher dann auf die Säure reducierend einwirkt und salpetrige Säure erzeugt.

Auch für andere Fälle lässt sich die Unmöglichkeit der Hypothese leicht darthun; Mousson selbst scheint ihre Unhaltbarkeit erkannt zu haben, wenigstens habe ich eine Vertheidigung seiner Ansicht nirgends finden können. Trotzdem begegnet uns dieselbe Hypothese in der oben angeführten Arbeit von L. Varenne auf's Neue.

Zu dem kommt noch, dass fast alle Angaben, welche sich bei Varenne finden, soweit sie neu sind, falsch oder nur im beschränkten Masse richtig sind. Eine ins Einzelne gehende Widerlegung kann nicht der Zweck dieser Arbeit sein, einige Beispiele mögen genügen.

Passives Eisen soll aktiv werden, wenn man es geringen Erschütterungen aussetzt, namentlich auch wenn Gasblasen auf dasselbe einwirken, sei es nun durch Einleiten von Gasarten oder

[1]) a. a. O.
[2]) a. a. O. p. 342.

durch Entwicklung von solchen in der Flüssigkeit, z. B. durch Einwerfen von kohlensaurem Kalk, sowie von Platinschwamm, ferner durch Einleiten eines Wasserstrahles u. s. w. Alle die Mittel sollen nach Varenne die salpetrige Säure wegführen und so das Eisen aktiv machen. Was die Entwicklung von Kohlensäure in der Salpetersäure durch Einwerfen von Kalkstückchen betrifft, so ist deren Unwirksamkeit schon von Schönbein dargethan[1]). Eine Wirkung eingeleiteter Gase ist gar nicht vorhanden. Ich habe auf passives Eisen, welches sich in einer Säure von etwa 1,25 spc. Gewicht befand, stundenlang nach einander atmosphärische Luft, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlensäure im langsamen und zuletzt stark gesteigerten Strome einwirken lassen, ohne dass sich die Passivität verlor. Platinschwamm und Platinmohr scheinen sogar, wie man dies auch nach dem elektronegativen Verhalten des Platin erwarten kann, günstig für die Passivität des Eisens zu wirken. Was die Einwirkung eines Wasserstrahles betrifft, so tritt die Wirkung der stark verdünnten Säure auf, welche in nicht langer Zeit die Passivität aufhebt. Bei Eisen, welches in Säure von mehr als 1,4 spc. G. passiv gemacht war, habe ich auch bei Anwendung eines kräftigen Wasserstrahles nur selten einen raschen Uebergang in den aktiven Zustand bemerken können. Alle von mir zur Untersuchung benutzten Eisenstäbe wurden übrigens bei Berührung mit einem positiven Metall sofort aktiv.

Eine Beobachtung des Herrn Varenne scheint richtig zu sein; es ist die, dass der Luftdruck die Einwirkung der Salpetersäure auf Eisen modificirt, so dass diese bei fallendem Luftdruck energischer einwirkt.

Alle Angaben von Varenne machen den Eindruck, als wenn er sich zu seinen Versuchen sehr schwach passiven Eisens, etwa wie es die „secundär" passiven Drähte von Schönbein darstellen, bedient hätte. In der That erhält man mit solchen zuweilen Resultate, welche den Angaben von Varenne entsprechen.

Die Meinung, dass die Passivität des Eisens in einer Polarisation, wohl als Ladung mit Sauerstoff zu denken, ihren Grund habe, hat einen schüchternen Vertheidiger in P. de Regnon gefunden. Er sagt: „Die meisten Fälle, welche Passivität erzeugen, mögen sich zurückführen lassen auf eine voltaïsche Kraft, welche den Sauerstoff zum Eisen führt und ihn auf diesem Metalle polarisiert"[2]).

Dagegen lässt sich einwenden, dass Eisenplatten, welche mit Sauerstoff geladen worden waren, in keiner Weise die Eigenschaften des passiven Eisens zeigten. Ferner werde ich darthun, dass die Menge des im passiven Eisen vorhandenen Sauerstoffes so gross ist, dass an eine Occlusion nicht zu denken ist,

---

[2]) Compt. rend. 1874. [2] 79 p. 299.
[1]) Pogg. Ann. 37 p. 398.

ganz abgesehen von den ferner zu behandelnden chemischen Umsetzungen.

Diejenige Theorie, welche die meisten Anhänger fand und deren Verbreitung, namentlich in Deutschland, das Interesse an diesen Gegenstand bedeutend herabzusetzen geeignet war, wurde zuerst in ihren Hauptpunkten von Faraday ausgesprochen, als er in den Besitz der ersten Schönbein'schen Arbeit gelangte. Dieser grosse Gelehrte äusserte ebenso vorsichtig wie in Uebereinstimmung mit den bekannten Thatsachen seine Ansicht dahin: „that the superficial particles of the metal are in such relation to the oxygene of the electrolyte, as to be aequivalent to an oxydation“[1]). Später verwirft er, durch Versuche von Schönbein veranlasst, die Annahme einer direkten Oxydation, fügt aber hinzu, dass alle anderen Theorien noch viel weniger geeignet schienen, die Passivität zu erklären[2]).

Der erste, welcher die Oxydationstheorie wieder aufnahm und alle Folgerungen daraus abzuleiten suchte, war Gmelin[3]). Nicht viel später vertrat Beetz in gewohnter Meisterschaft dieselben Ansichten[4]). Er entschied für die Meisten den Streit zu Gunsten derselben. Wenn es auch Beetz nicht gelang, alle Schwierigkeiten zu beseitigen, so denke ich doch im Verlaufe der Arbeit den Beweis zu führen, dass die Oxydationstheorie die allein zulässige ist.

Beetz führte eine wesentliche Verbesserung bei der Beobachtung ein, indem er nicht die Löslichkeit oder Unlöslichkeit des Eisens in Salpetersäure untersuchte, wobei unter Umständen die Entscheidung schwer ist, sondern er verband das Eisen, welches er untersuchen wollte, unter Einschaltung eines Galvanometers mit Kupfer. Ist aktives Eisen mit Kupfer verbunden, so geht ein Strom positiver Elektricität vom Eisen zum Kupfer; combinirt man dieses mit passivem Eisen, so geht der Strom vom Kupfer zum Eisen. Das Eisen befand sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit, das Kupfer in einer in dieser Flüssigkeit stehenden porösen Thonzelle, die mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war[5]).

Schon vor Entdeckung des passiven Zustandes des Eisens hatte de la Rive die Umkehrung der entstehenden galvanischen Ströme untersucht, welche sich nicht selten bei Anwendung verschiedener Concentrationsgrade derselben Flüssigkeit zeigen. Er experimentirte auch mit Eisen in verdünnter und in concentrirter Salpetersäure, ohne jedoch die Passivität zu entdecken.

---

[1]) Phil. Mag. [3] 9 p. 61.
[2]) Phil. Mag. [3] 10 p. 172.
[3]) Handbuch d. Chemie. II. Aufl. IV. p. 633.
[4]) Pogg. Ann. 67 p. 186.
[5]) a. a. O. p. 194.

Er fasste einfach die Wirkung der Säure als eine Oxydation auf und giebt folgende Spannungsreihe[1]):

in conc. Salpetersäure	in verdünnt. Salpetersäure
oxydirtes Eisen,	Silber,
Silber,	Kupfer,
Quecksilber,	oxydirtes Eisen,
Blei,	Eisen,
Kupfer,	Blei,
Eisen,	Quecksilber,
Zink,	Zink.

Faraday wurde zur Aufstellung seiner Hypothese veranlasst durch die Gleichheit der Erscheinungen, welche an Eisendrähten zu beobachten sind, welche an der Luft oxydirt oder auf einem anderen Wege passiv gemacht sind. Er schloss, dass gleiche Ursachen gleiche Wirkungen hervorbringen; hielt er auch seine Erklärungen nicht im vollen Umfange aufrecht, so suchten es doch seine Anhänger zu thun.

Die Ausführungen von Beetz gipfeln in folgenden Sätzen: „dass die Salpetersäure in ihrer grössten Concentration Eisen zu oxydiren vermag, kann wohl nicht auffallen, da ihre Bestandtheile durch keine grosse Verwandtschaft gebunden sind, und dass das gebildete Oxyduloxyd von der Säure nicht aufgelöst wird, ist ebenso erklärlich, da dieselbe Verbindung auf anderem Wege dargestellt ebenfalls in starken Säuren schwerlöslich ist. Es fragt sich nur, warum wird das passive Eisen doch von verdünnter Salpetersäure angegriffen? Offenbar durch eine prädisponirende Verwandtschaft, indem die verdünnte Salpetersäure das Eisen auf Kosten des Wassers oxydirt und der Wasserstoff, anstatt wie sonst Ammoniak zu bilden, die Oxydhaut zu Oxydul reducirt, wobei alles entstandene Oxydul im Entstehungszustande aufgelöst wird“[2]).

Ueberträgt man diese Ausführungen in die Sprache der jetzt gültigen Anschauungen, so erscheinen sie nicht unannehmbar, und doch bieten sich beträchtliche Schwierigkeiten. Schon zur Zeit als Beetz seine Arbeit veröffentlichte war bekannt, dass die Salpetersäure im concentrirten Zustande das Eisen als Oxydsalz, im verdünnten als Oxydulsalz zu lösen vermag. Der höchst concentrirten Säure wird hier die Fähigkeit beigelegt, Eisenoxyduloxyd zu bilden, während es doch naturgemäss sein würde anzunehmen, dass ebenfalls die höchste Oxydationstufe entstehen müsste. Abgesehen davon, ist die Bildung eines wasserfreien Zwischenproduktes an sich höchst unwahrscheinlich, und solange kein Beweis dafür vorliegt, kann man die Beetz'sche Erklärung nicht als berechtigt anerkennen. Gmelin nimmt auch die Bildung

[1]) Ann. chim. phys. [2] V. 37 p. 225. Analyse de circonstances, qui déterminent le sens et l'intensité du courant électrique dans un élément voltaïque.

[2]) Pogg. Ann. 67 p. 187.

von Oxyd an[1]). Trotzdem ist die Ansicht von Beetz die richtige, und werde ich den Beweis dafür im weiteren Verlaufe der Arbeit führen.

Beetz zeigte ferner, dass bei der Elektrolyse Sauerstoff abgebender Körper, namentlich der Säuren, sich Eisen nicht sofort als negatives Metall verhält, sondern dass vorher jederzeit eine chemische Einwirkung stattfindet. Er zeigte ferner, dass Eisen in Salpetersäure, ehe es passiv wird, stets einen galvanischen Strom erzeugt, welcher dem späteren entgegengesetzt ist. Beetz weist darauf hin, dass sauerstofffreie Körper, wie Haloidsalze und lösliche Schwefelmetalle, sowie solche Sauerstoffverbindungen, die selbst leicht höher oxydirt werden können, unfähig sind, die Passivität zu erzeugen. Mit gutem Grunde schliesst er aus diesem Verhalten, dass keine Wirkung des galvanischen Stromes, sondern eine direkte Oxydation vorliege.

Mit gleichem Rechte führt er auf eine in Folge galvanischer Kräfte bewirkte Oxydation die oft beobachtete Erscheinung zurück, dass durch Berührung des Eisens mit stark negativen Körpern die Passivität hervorgerufen werden kann.

Durch die Annahme einer Oxydation des Eisens ergiebt sich für alle diese Erscheinungen eine einfache Erklärung. Auch der Einwurf von Schönbein, dass im Fall die Passivität die Folge einer Oxydation sei, gleichzeitig am anderen Drahte Wasserstoff abgeschieden werden müsse[2]), d. h. dass ein passiver Eisendraht wohl einen aktiven passiv machen könnte, aber dann durch Reduktion selbst aktiv werden müsste, ist nur innerhalb gewisser Grenzen richtig. Schönbein sagt selbst, dass die Passivität an den durch Berührung mit passivem Eisen veränderten Drähten, den „secundär" passiven, lange nicht so stark hafte[3]), d. h. nach Ansicht der Oxydtheorie, dass die Oxydhaut, welche sie schützt, bedeutend dünner ist. Die Fähigkeit, aktives Eisen passiv zu machen, findet daher im Verbrauch des Oxydes ihre natürliche Grenze.

Um die Richtigkeit dieser Anschauung zu prüfen, stellte ich ein einfaches Experiment an. Nach Schönbein ist ein Eisendraht in seiner ganzen Länge passiv, wenn das eine Ende desselben an der Luft erhitzt und dann zuerst in Salpetersäure getaucht wird. Ist die Oxydationstheorie richtig, so ist die Passivität nur eine Folge der Oxydation des noch unveränderten Eisens durch den zwischen Eisenoxyd und Eisen entstehenden Strom. Der nicht oxydirte Theil des Drahtes wird daher passiv werden, wenn man ihn allmählig, dagegen aktiv bleiben und auch das unveränderte Ende aktiv machen, wenn man eine beträchtliche Länge des Drahtes rasch eintaucht; d. h. im ersten Falle wird das Eisenoxyd überwiegen und das unveränderte Eisen oxydiren,

[1]) Gmelin, Handbuch, V. Aufl. I. p. 331.
[2]) u. [3]) Pogg. Ann. 39 p. 350.

im zweiten Fall wird die am passiven Ende abgeschiedene Wasserstoffmenge hinreichen, das Oxyd zu reduciren. Der Versuch entschied vollkommen zu Gunsten der Theorie. Man hat es ganz in der Gewalt, beide Enden eines solchen Drahtes aktiv oder passiv zu erhalten, je nach der Art des Eintauchens.

Durch die Oxydationstheorie erklären sich auch die Wirkungen der verschiedenen Metalle auf passives Eisen ganz ungezwungen. Nichterreger der Elektricität (Holz, Glas, Phosphor u. A.) müssen ohne Wirkung bleiben, ebenso elektronegative Körper (Gold, Platin); alle positiveren (Kupfer, Zink u. s. w.) müssen Aktivität erzeugen.

Endlich erklärt sich durch die Oxydationstheorie auch, warum der Uebergang in den aktiven Zustand durch Berührung mit einem positiven Metalle immer vom Berührungspunkte ausgeht und sich von da über die ganze Fläche verbreitet, „wenn die Stromintensitäten sich umgekehrt wie die Wiederstände verhalten, so muss die reducirende Wirkung an jeder Stelle des negativen Metalles um so später denselben Grad erreicht haben, je entfernter dieselbe von der Berührungsstelle liegt“[1]).

Beetz sucht auf diese Weise auch die Pulsationen zu erklären. Er sagt: „Beim Berühren mit Kupfer wird das passive Eisen als negatives Metall reducirt, also positiver. Sobald beide Metalle in einen gleichen elektromotorischen Zustand gekommen sind, hört jeder Strom zwischen ihnen auf, das Eisen wird also durch die Salpetersäure wieder dieselbe Wirkung erleiden, als ob es allein wieder in dieselbe getaucht würde. Diese abwechselnde Reduktion und Oxydation müsste eine fortwährende, d. h. das Pulsiren isochrom sein, wenn der Zustand der Säure immer derselbe bliebe[2]).“

Mir will diese Erklärung nicht recht genügend erscheinen; die Erklärung nach Beetz setzt einen dauernden Contakt eines positiveren Elementes voraus, während durch einen solchen thatsächlich doch eine dauernde Aktion, aber keine Pulsationen erzeugt werden. Ich möchte vielmehr dafür halten, dass die Erscheinungen mit galvanischen Strömen im Eisen selbst zusammenhängen. Ehe die Oxydation vom Anfangspunkt bis zum Ende des Eisens vorgeschritten ist, bilden die passiven und aktiven Theile desselben eine Kette. Der Ausgangspunkt wird daher wieder durch Sauerstoffabscheidung passiv werden, ehe der Endpunkt aktiv geworden ist; ist dieser aktiv, so wiederholt sich das Spiel in umgekehrter Richtung u. s. w.

Diese Auffassung wird noch durch die Art der Erscheinung unterstützt, da die sich folgenden Oxydationswellen immer wieder vom Erzeugungspunkte ausgehen; auch bei langsamster Folge der Pulsationen kann man nie sagen, das ganze Eisen befinde

---

[1]) Pogg. Ann. 67 p. 206.
[2]) a. a. O. p. 206.

sich in Ruhe oder in Aktion, immer wird nur ein Theil in Thätigkeit sein.

Um den entwickelten Anschauungen die nöthige experimentelle Grundlage zu geben, stellte ich folgenden Versuch an. Die beiden Enden eines Eisendrahtes wurden mit einem Galvanometer verbunden und dann das mittelste Stück des Drahtes in eine Passivität erzeugende Flüssigkeit eingetaucht. Sobald die Passivität eingetreten war, blieb die Nadel völlig in Ruhe, ein galvanischer Strom war nicht vorhanden. Erzeugt man nun durch Berührung mit einem aktiven Eisendrahte Pulsationen, so zeigen sich sofort starke Ströme. Jeder Pulsation entspricht eine Umkehrung der Nadel. Es ist so bewiesen, dass zwischen dem passiven und aktiven Eisen galvanische Ströme entstehen und mit den Pulsationen zusammenhängen, wie dies auch Fechner annahm[1]). Ein fernerer Beweis für die hier entwickelten Anschauungen ist, dass häufig Pulsationen auftreten, wenn Eisen sich in Versuchsflüssigkeiten befindet, deren Concentration nahe an den Grenzwerthen liegt, welche noch Passivität erzeugen können, ohne dass eine Berührung des Eisens durch ein positiveres Metall vorausgegangen ist.

Soll jedoch der Nachweis geführt werden, dass die Oxydationstheorie richtig ist, so muss gezeigt werden, dass Eisen beim Uebergang in den passiven Zustand wirklich Sauerstoff aufnimmt. Zu den folgenden Versuchen wählte ich die einfachste Form dieses Nachweises, die Gewichtsabnahme des passiven Eisens unter Wasserbildung beim Glühen im Wasserstoffstrom.

Die einzigen Versuche, welche sich auf eine solche Lösung der Aufgabe beziehen, finden sich bei Boutmy und Chateau[2]); sie geben an, dass ein passiver Eisendraht im Wasserstoff oder Kohlenoxydgas erhitzt an Gewicht abnehme, sie machen jedoch keine Angabe, auf welchem Wege das Eisen getrocknet war und einen wie grossen Gewichtsverlust sie gefunden haben. Auf das erstere ist darum besonderer Werth zu legen, weil aus der Art der Behandlung sich ergeben muss, dass die Oxydation nicht eine Folge späterer Einwirkungen ist und dass anderseits wirklich mit passivem Eisen experimentirt worden ist.

Versuche, welche ich nach derselben Richtung anstellte, ergaben völlig ungenügende Resultate. Die Gewichtsdifferenzen bewegten sich in zehntel Milligrammen, so dass sie mit gleichem Rechte als Wägungsfehler betrachtet werden konnten. Um genügende Erfolge zu erzielen, blieb nur ein Mittel, ich musste die Oberfläche des Eisens vergrössern. Die folgenden Versuche wurden daher mit durch Wasserstoff reducirtem Eisen ausgeführt.

Schon Gmelin hatte nach dieser Richtung Versuche gemacht, ohne jedoch zu endgültigen Schlüssen zu gelangen. Er brachte

[1]) Fechner, Lehrbuch des Galvanismus, p. 417.
[2]) Cosmos T. 19 p. 117.

das Eisenpulver in Salpetersäure von 1,5 sp. G. Bei genügender Abkühlung gelingt das Eintragen beträchtlicher Mengen, bei Zusatz von Wasser fand jedoch stets rasche Oxydation statt. Das so behandelte Eisen, auf Gypsplatten von der überschüssigen Säure befreit, mit Wasser gewaschen und im Wasserstoffstrome tagelang getrocknet, ergab Gmelin beim Glühen im Wasserstoff reichliche Mengen von Wasser[1]). Gegen diese Versuche spricht jedoch die lange Dauer und das mangelhafte Trocknen des Eisens, welches auf dem angegebenen Wege wohl schwerlich ganz von Wasser befreit werden kann.

Zu meinen Versuchen benutzte ich zuerst Eisen, welches ich aus oxalsaurem Eisenoxydul selbst darstellte. Ich erhitzte es zunächst an der Luft, dann im Sauerstoffstrome, wusch das gebildete Oxyd vollständig mit Wasser aus, um etwa vorhandene Alkalisalze zu entfernen, und reducirte dann im Wasserstoffstrom. Da bei dem beträchtlichen Verbrauch an Eisen mir diese Darstellungsweise bald zu umständlich wurde, verwandte ich später das käufliche Ferrum hydrog. reduct. puriss.[2]); nachdem ich mich überzeugt hatte, dass es von wesentlichen Verunreinigungen frei war, reducirte ich es völlig im Wasserstoffstrom.

Der Wasserstoff, den ich zu allen Versuchen benutzte, wurde aus einem Kipp'schen Apparat entwickelt, durch Waschen mit Wasser, Quecksilberchlorid- und Silberlösung gereinigt, über Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure getrocknet. Um die letzten Spuren Wasser und Sauerstoff zu entfernen, wurde das Wasserstoffgas dann durch eine rothglühende, mit platinirtem Asbest gefüllte Glasröhre geleitet und über einer etwa 20 cm langen Schicht Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Was mir zunächst auffiel, war die Schwierigkeit, Eisen vollständig zu reduciren. Etwa 30—40 gr des reinsten käuflichen Eisens verlangten 10—14stündiges Erhitzen im Verbrennungsofen. Das Eisen bildete so eine hellgraue, schwach zusammengesinterte Masse. Im Achatmörser zerrieben und rasch durch ein Sieb von Seidengaze geschlagen, ergab das feine, graue Pulver bei erneutem Erhitzen im Wasserstoffstrom noch reichliche Mengen Wasser. Erst wenn das Reduciren und Pulvern zwei- bis viermal wiederholt wurde, zeigte ein Chlorkalciumrohr auch nach halbstündigem Durchleiten des entweichenden Wasserstoffes keine merkbare Gewichtszunahme. Man kann das Ende der Operation auch daran erkennen, dass das gepulverte Eisen bei fernerem Erhitzen nicht mehr zusammensintert, sondern pulverig bleibt.

Das oxydfreie Eisen wurde nach dem Pulvern nochmals bei 100° im Kohlensäurestrom getrocknet. Die Kohlensäure war durch Waschen mit Wasser, Leiten über Natriumhydrocarbonat, Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid gereinigt und getrocknet.

---

[1]) Gmelin, Handbuch der Chemie. I. p. 330.
[2]) Aus der chemischen Fabrik von E. Schering in Berlin.

Das so erhaltene Eisen brachte ich in reine, von salpetriger Säure freie Salpetersäure von 80 % Gehalt. Höher concentrirte Säure anzuwenden, war nicht rathsam, da das zum Auswaschen benutzte Aceton sonst leicht unter Braunfärbung angegriffen wird. Nach kurzer Zeit war die Säure gelblich gefärbt und enthielt reichliche Mengen von salpetriger Säure und von Eisen gelöst. Ein Wasserzusatz veranlasste immer, auch nach tagelanger Einwirkung der Salpetersäure, energisches Aufbrausen und, wenn die Säure ausreichte, vollständige Oxydation des Eisens. Auswaschen, ohne dass ein Angriff stattfand, war mit Wasser nicht ausführbar. Auch andere Flüssigkeiten boten Schwierigkeiten, obgleich ich die mannigfachsten Versuche anstellte. Ich bedurfte einer Substanz, die bei mässiger Temperatur flüchtig und mit Salpetersäure mischbar war, ohne jedoch von dieser angegriffen zu werden, die zugleich die Passivität des Eisens nicht veränderte und die salpetersauren Salze desselben löste.

Nach mannigfachen Versuchen schien mir Aceton das beste Hülfsmittel zu sein. Es wird von mässig concentrirter Salpetersäure erst nach einiger Zeit angegriffen, wobei die entstehende braune Farbe die Zersetzung sofort bemerkbar macht; es löst jedoch die salpetersauren Eisensalze nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure. Ist die Verdünnung eine beträchtliche, so scheidet sich ein flockiger, gelbbrauner Körper ab, wahrscheinlich ein basisches Salz.

Die angestellten Versuche sind daher nur relativ richtig, wenigstens ist die Möglichkeit der Abscheidung eines salpetersauren Salzes nicht ausgeschlossen. Ich theile daher auch nur eine Versuchsreihe mit, um zu zeigen, wie der Sauerstoffgehalt des Rückstandes bei längerer Einwirkung der Säure steigt. Ehe ich das Eisen zu isoliren suchte, befreite ich die überstehende Salpetersäure vollständig von der gebildeten salpetrigen Säure, welche Aceton leicht angreift, indem ich einen Luftstrom bis zum völligen Verschwinden der rothen Dämpfe durchleitete.

Das so behandelte Eisen wurde in gewogene, etwa 20 cm lange, unten verengte Glasröhren von schwerschmelzbarem Glase gebracht, die mit einem Pfropfen von gereinigtem Asbest geschlossen waren.

Durch Absaugen mit einer Wasserluftpumpe wurde die überschüssige Säure rasch entfernt und so lange mit Aceton gewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigte. Das Glasröhrchen wurde dann in ein gewogenes Platinschiffchen gelegt und in einem Kohlensäurestrom bei allmählig auf 100° gesteigerter Temperatur getrocknet.

Um festzustellen, ob Kohlensäure oder ihr etwa beigemischter Sauerstoff ohne Einwirkung auf Eisenpulver sein würde, wurden gewogene Eisenmengen mit Wasser, Aceton, Alkohol und Aether befeuchtet und in dem vorerwähnten Kohlensäurestrome getrocknet; sie ergaben keine merkbare Veränderung des Gewichtes.

Folgende Versuchsreihe, die mit Eisen von derselben Menge ausgeführt wurde, giebt einen Ueberblick über die auf diesem Wege erlangbaren Resultate und zeigt zugleich, dass sich reichliche Mengen von salpetersaurem Eisenoxyd in hoch concentrirter Säure gelöst zu erhalten vermögen. Krystallinische Abscheidungen wurden nicht beobachtet. Auf 1 Theil Eisen wurden je 7½ Theile der Säure angewendet.

Dauer der Einwirkung	Angewendete Eisenmenge	Eisen gelöst %	Eisen nach dem Glühen im Hstrom	Gewichtsabnahme beim Glühen	Auf 1gr Eisen kommt Sauerstoff
1 Tag	1,7390	13,8	1,4336	0,0084	0,0056
2 Tage	1,1518	29,6	0,8114	0,0050	0,0060
3 Tage	1,0135	33,0	0,6744	0,0042	0,0063
4 Tage	0,7524	39,3	0,4557	0,0031	0,0067

Man ersieht aus den Zahlen, obgleich die Werthe des aufgenommenen Sauerstoffes nur mit allem Vorbehalt gelten, dass die Menge desselben mit der Dauer der Einwirkung wächst. Ausserdem zeigt sich, wie stark die Lösung des Eisens fortschreitet.

Ich wandte mich, um bessere und weniger zweifelhafte Resultate zu erlangen, zur Untersuchung der Einwirkung der salpetersauren Salze auf metallisches Eisen.

Diese Versuche sind nicht ohne Schwierigkeiten. Das feine Eisenpulver benetzt sich in wässerigen Lösungen nur ganz allmählig. Dabei ist der Luftzutritt nicht vollkommen zu hindern, es bilden sich durch die Einwirkung des Sauerstoffes leicht Oxyde des Eisens, welche die Resultate unsicher oder ganz werthlos machen.

Versuche mit salpetersaurem Quecksilberoxydul schlugen vollkommen fehl, ich war nicht im Stande, den störenden Einfluss des Luftzutrittes vollkommen zu beseitigen.

Besser gelang es mir bei der salpetersauren Silberlösung; durch sorgfältiges Arbeiten war es mir möglich, die ganze Masse des Eisenpulvers benetzt zu erhalten. Ich theile hier zwei dieser Analysen mit.

Das Eisen wurde, nachdem es einige Tage in der Silberlösung gewesen war, in Glasröhrchen, wie sie in den Versuchen mit Salpetersäure zur Verwendung kamen, gesammelt, mit Wasser bis zum Verschwinden der Silberreaktion, dann mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen und im Kohlensäurestrom erst bei niederer Temperatur, dann bei 100° getrocknet.

Das Filtrat wurde durch Abdampfen vom Alkohol und Aether befreit, das Silber durch Salzsäure ausgefällt und im Filtrat das etwa vorhandene Eisen bestimmt.

Der Inhalt der Glasröhre wurde nach der Reduktion im Wasserstoffstrom in verdünnter Salpetersäure kalt gelöst, dann erwärmt und das Silber durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure

gefällt. Die Silberlösung enthielt 10 Procent des salpetersauren Salzes. Auf 1 Theil Eisen wurden je 10 Theile Flüssigkeit verwendet.

Dauer der Einwirkung	Angewendete Eisenmenge	Gewichtsabnahme bei der Reduktion	Auf dem Eisen niedergeschlagenes Silber	Gewichtsabnahme für 1 gr Fe	Gelöstes Eisen
3 Tage	1,5514	0,0153	0,0446 AgCl = 0,0336 Ag	0,0098	0,0060 Fe_2O_3
5 Tage	2,4808	0,0012	0,0037 AgCl = 0,0023 Ag	0,0012	= 0,0042 Fe.

Unterzieht man die Analysen einer genaueren Betrachtung, so entsprechen zunächst 0,0042 Eisen 0,0081 Silber, es hatten sich aber abgeschieden 0,0336 Silber, also 0,0255 mehr als dem gefundenen Eisen entspricht; dieselben enthalten auf Ag NO_3 berechnet 0,0113 Sauerstoff, gefunden wurden aber 0,0153 Sauerstoff, also vier Milligramm mehr. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, die auch noch später begründet werden wird, dass in diesem Falle Sauerstoff aus der Luft aufgenommen worden ist; eine Erscheinung, auf die schon Ordway hingewiesen hat[1]).

Aehnliche, wenn auch günstigere Verhältnisse zeigt die zweite Analyse, obgleich die in Reaktion getretenen Mengen so gering sind, dass sich wohl kaum sichere Schlüsse daraus ziehen lassen. Die Analyse ist aber darum von Werth, weil es das einzige Mal gewesen ist, dass eine nicht unbeträchtliche Silberabscheidung gefunden wurde, ohne dass auch nur die geringste Menge Eisen in Lösung gegangen war.

Versuche mit angesäuerter, salpetersaurer Silberlösung ergaben ähnliche Resultate. Ich verwendete 10procentige Lösung mit $\frac{1}{10}$ Vol. Salpetersäure von 1,42 spc. G. versetzt und verarbeitete das Eisen nach zweitägiger Einwirkung.

Von 2,2838 gr. Eisen waren gelöst (0,1319 Fe_2O_3) 0,0923 Fe = 9,04 %.

Es hatten sich abgeschieden (= 0,0378 Ag Cl) 0,0283 Silber.

Die Reduktion im Wasserstoffstrom ergab eine Gewichtsabnahme von 0,0050 gr; auf 1 gr Eisen berechnet 0,0023 gr.

Trotz des reichlichen Säureüberschusses hatten sich erhebliche Silbermengen niedergeschlagen, dagegen 9 % des Eisens gelöst.

Resultate, welche den entscheidenden Nachweis einer erfolgten Oxydation führen, erlangte ich erst durch Arbeiten mit ammoniakalischer Silberlösung. Angaben über die Einwirkung derselben finden sich nicht in der Literatur.

Ich benutzte wieder 10 % Silberlösung und fügte derselben so lange tropfenweise Ammoniakflüssigkeit zu, bis sich der ent-

[1]) J. prakt. Chemie 89 p. 366.

standene Niederschlag wieder gelöst hatte. Um Ammoniak immer im Ueberschuss zu erhalten, fügte ich von Zeit zu Zeit nach Bedarf noch einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit hinzu.

Ich erlangte so eine Substanz, welche sich als ganz besonders geeignet zeigte, Eisen in den passiven Zustand überzuführen. Selbst starkes Abwaschen mit Wasser vermochte in den meisten Fällen die Passivität nicht zu zerstören.

Die alkalische Flüssigkeit bot dabei den grossen Vortheil, dass sie einerseits pulverförmiges Eisen leicht benetzte, während anderseits Eisen bekanntlich in alkalischen Flüssigkeiten nicht rostet. Der Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffes war somit ausgeschlossen.

Es folgen hier drei derartige Versuchsreihen; bei der ersten wurde leider die Menge des abgeschiedenen Silbers nicht bestimmt. Die Lösung enthielt kein Eisen.

Dauer der Einwirkung	Angewendete Eisenmenge	Gewichtsabnahme beim Reduciren	Gewichtsabnahme auf 1 gr Eisen
2½ Tag	2,3058	0,0065	0,00286
4 Tage	1,8528	0,0058	0,00313
5 Tage	3,14044	0,0120	0,00352

Bei den folgenden Versuchsreihen wurde dem pulverförmigen Eisen ein kleines Stückchen magnetischen Stahldrahtes hinzugefügt; weil die Beobachtung lehrte, dass dadurch die Einwirkung bedeutend gesteigert wird.

Dauer der Einwirkung	Angewendete Eisenmenge	Es hatte sich Silber abgeschieden	Auf 1 gr Eisen hatte sich Silber abgeschieden	Gewichtsabnahme des Eisens bei der Reduktion	Die Gewichtsabnahme auf 1 gr. Eisen
1 Tag	3,5188	0,0206 Ag Cl = 0,0166 Ag	0,0047	0,0082	0,0023
2 Tage	1,8288	0,0379 Ag Cl = 0,0286 Ag	0,0156	0,0098	0,0053
3 Tage	2,5674	0,1648 Ag Cl = 0,1245 Ag	0,0840	0,0284	0,0109

Die dritte Versuchsreihe erstreckte sich auf mehrere Wochen.

Dauer der Einwirkung	Angewendete Eisenmenge	Es hatte sich Silber abgeschieden	Auf 1 gr Eisen hatte sich Silber abgeschieden	Gewichtsabnahme des Eisens bei der Reduktion	Gewichtsabnahme auf 1 gr Eisen
8 Tage	2,1127	0,1251	0,0592	0,0277	0,0131
14 Tage	2,0503	0,2203	0,1123	0,0571	0,0278
3 Wochen	2,0680	0,3551	0,1714	0,0680	0,0329
4 Wochen	2,4339	0,7807	0,3207	0,1399	0,0575

Von einer Eisenmenge, welche drei Monate in ammoniakalischer Silberlösung gelegen hatte, gaben 1,4540 gr Eisen einen Gewichtsverlust von 0,0714 (auf 1 gr = 0,0491), während sich 0,1080 Silber (auf 1 gr = 0,0743 Silber) abgeschieden hatten. Die letzte Analyse verdient jedoch weniger Vertrauen, da nur ein kleiner Theil der Gesammtsubstanz verarbeitet wurde und eine genügende Mischung des Eisens mit dem abgeschiedenen Silber nicht erzielt werden konnte. Es kann diese Analyse daher nur als Annäherungswerth gelten, zeigt aber, dass die Oxydation des Eisens nicht ein gewisses Maass übersteigt. Ein Theil des angewendeten Eisens war dabei in eine schwarze pulverige Masse umgewandelt worden.

Die erhaltenen Resultate sind entscheidend, die Mengen des von dem Eisen aufgenommenen Sauerstoffs sind so gross, dass eine direkte Oxydation erwiesen ist.

Erwähnung verdient noch, dass das bei der Reduktion gebildete Wasser, nach Versuchen, die für diesen Zweck besonders ausgeführt wurden, vollkommen neutral war; gleichgültig ob es aus Eisen entwickelt wurde, welches mit Salpetersäure oder mit ammoniakalischer Silberlösung passiv gemacht worden war.

Die Oxydation des Eisens beim Uebergang in den passiven Zustand war erwiesen, es galt nun festzustellen, welcher Körper gebildet wurde und auf welchem Wege die Umsetzung erfolgte.

Einige Versuche gaben die nöthigen Fingerzeige. Als Eisenpulver mit Silberlösung behandelt wurde und es die abgeschiedene Silbermenge zu bestimmen galt, wurde die ganze Masse in Salpetersäure gelöst. Erwärmte sich dabei die Flüssigkeit oder wurde sie zur Unterstützung der Reaktion erwärmt, so blieb meistens ein beträchtlicher, in der Säure unlöslicher Rückstand von rein schwarzer Farbe. Mir gingen so eine ganze Reihe Analysen verloren.

Hierdurch aufmerksam gemacht, untersuchte ich die Einwirkung von reinem, oxydfreiem Eisen auf die beim Lösen desselben in Salpetersäure entstehende Flüssigkeit. Bei dem Hinzufügen des Eisenpulvers trat eine heftige Reaktion ein, die Temperatur der auf etwa 45° erwärmten Flüssigkeit steigerte sich zuweilen bis zu 100°, so dass Wasser unter heftigem Aufwallen dampfförmig entwich. Wurde genügend Eisen hinzugefügt, so fand sich bei Beendigung der Reaktion die Flüssigkeit eisenfrei, dagegen war in derselben eine reichliche Menge von salpetersaurem Ammoniak enthalten. Der Rückstand bestand aus einem feinen, sammetschwarzen Pulver.

Die Analyse des Rückstandes bot Schwierigkeiten, da immer metallisches Eisen beigemischt war und Reduktionen im Wasserstoffstrom wohl die Menge des Sauerstoffs, nicht aber seine Verbindungsart mit dem Eisen ergaben. An der Luft erhitzt, verbrannte die ganze Masse zu Eisenoxyd. Um dies festzustellen, wurde eine gewogene Menge des Verbrennungsproduktes im

Wasserstoffstrom reducirt. 0,9800 gr ergaben einen Gewichtsverlust von 0,2932 gr = 29,992 %. Eisenoxyd verlangt 30 %.

Im Wasserdampf erhitzt, verwandelt sich die ganze Masse in Eisenoxyduloxyd. 0,5746 gr des so behandelten Pulvers ergaben durch Reduktion im Wasserstoffstrom einen Gewichtsverlust von 0,1020 gr = 26,98 %. Eisenoxyduloxyd verlangt 27,41 %.

Da eine Entscheidung der Frage über Zusammensetzung des erhaltenen Reaktionsproduktes auf diesem Wege nicht zu erhalten war, so legte ich der Differenz zwischen Analyse und Rechnung keinen Werth bei; dieselbe ist offenbar veranlasst durch eine kleine Menge Eisen, welche der Oxydation entgangen war.

Zu bemerken ist noch, dass das abgeschiedene Pulver keinen oder nur Spuren von Stickstoff enthielt, wie wiederholt ausgeführte Untersuchungen bewiesen.

Das ganze Verhalten deutet jedoch auf ein Eisenoxyduloxyd hin und entspricht namentlich dem des Eisenoxyduloxydhydrat, welches man durch Ausfällen einer Lösung von gleichen Aequivalenten Eisenoxyd- und Oxydulsalzen mit Kalilauge erhalten kann.

Eine genügende Analyse gelang mir erst, nachdem das überschüssige Eisen durch Jod ausgezogen worden war. Auch so wird nicht alles Eisen vollständig entfernt, da immer kleine Mengen, von dem für Jod unangreifbaren Eisenoxyduloxyd umhüllt, dem Angriff entzogen sind. Die Analysen ergaben jedoch mit überzeugender Gewissheit, dass der gebildete Körper Eisenoxyduloxyd, wahrscheinlich in Verbindung mit Hydratwasser, ist. Der Wassergehalt war schwankend, es ist dies jedoch leicht begreiflich, wenn man berücksichtigt, dass bei der energischen Einwirkung des Jodes und bei dem Trocknen eine theilweise Erwärmung nicht vermieden werden kann und die Hydrate der Eisenoxyde alle das Wasser nur sehr lose gebunden enthalten.

Die Analysen wurden auf folgende Weise ausgeführt: Eine grössere Menge des schwarzen Körpers, der durch Einwirkung von Ferronitratlösung auf Eisen (siehe unten) dargestellt worden war, wurde sofort mit überschüssigem Jod behandelt, abfiltrirt, sorgfältig ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Wasserbestimmung geschah im Stickstoffstrom. Der Stickstoff war durch Verbrennen von Phosphor in Luft dargestellt; er wurde durch Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet und gereinigt. Um die letzten Spuren Sauerstoff zu entfernen, wurde der Stickstoff durch eine längere schwach rothglühende Röhre geleitet, die mit frisch reducirten Kupferspiralen gefüllt war. Nach Beendigung der Operation war nie mehr als die Hälfte des Kupfers oxydirt. Um auch die letzten Spuren Wasser wegzunehmen, wurde das Gas endlich noch über Phosphorsäureanhydrid geleitet.

Die Wasserbestimmung des Eisenoxydes ergab, wobei das Wasser durch Kalihydrat absorbirt wurde:

0,4892 gr gaben 0,0112 gr Wasser = 2,29 %,
0,5755 gr gaben 0,0112 gr Wasser = 1,94 %.

Die erste Analyse wurde mit einem Körper ausgeführt, der durch Einwirkung von Eisen auf Ferronitrat, die zweite auf einen solchen, der aus Ferrinitrat gewonnen war.

Bei der Reduktion im Wasserstoffstrom ergaben von dem ersten Körper (beide vom Wasser befreit)

0,3326 gr einen Gewichtsverlust von 0,0895 gr = 26,91 %,

von dem zweiten

0,5643 gr einen Gewichtsverlust von 0,1537 gr = 27,25 %.

Beide Analysen bleiben hinter dem für Eisenoxyduloxyd berechneten Werthe (27,59 %) zurück, sie stimmen jedoch genügend, um zu zeigen, dass wirklich dieser Körper vorliegt. Die Differenzen sind durch kleine Mengen metallischen Eisens veranlasst, welches beigemengt war und nicht entfernt werden konnte. Eben dieses metallische Eisen verhinderte auch eine direkte Feststellung des Verhältnisses von Eisenoxyd zu Eisenoxydul.

Der geringe und schwankende Wassergehalt erklärt sich aus den oben angeführten Gründen, so dass man alle Ursache hat anzunehmen, dass wirklich ein Hydrat des Eisenoxyduloxydes vorliegt.

Um festzustellen, auf welchem Wege die Bildung desselben vor sich geht, wurde die Einwirkung von Eisenoxydul- und Eisenoxydnitrat auf Eisen untersucht. Beide Salze sind vorzüglich geeignet, Passivität zu erzeugen. Zuweilen tritt diese Wirkung nicht sofort ein, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur, und will man Erwärmen vermeiden, so genügt Zusatz einer äusserst geringen Menge von Salpetersäure, um die Reaktion einzuleiten.

Zunächst wurde die Einwirkung von Eisen auf Eisenoxydnitratlösung untersucht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur findet zumeist die Umsetzung statt, bei schwachem Erwärmen (auf 40—50°) ist nach wenigen Minuten nur noch salpetersaures Eisenoxydul in Lösung, während keine Spur des Oxydsalzes mehr nachweisbar ist. Man kann daher annehmen, dass die Umsetzung nach folgender Formel verläuft:

$$Fe_2(NO_3)_6 + Fe = 3\ Fe(NO_3)_2.$$

Hat man eine genügende, jedoch nicht allzureichliche Eisenmenge angewendet, so schreitet die Reaktion in kurzer Zeit weiter fort. Es finden unter Entweichen von Gasblasen weitere Zersetzungen statt und zuletzt wird alles Eisen ausgefällt. Die überstehende Flüssigkeit enthält reichliche Mengen von Salzen des Ammoniaks und der Stickstoffsäuren. Es galt also die Einwirkung des Ferronitrats auf Eisen festzustellen.

Das entweichende Gas ergab sich als elementarer Stickstoff, nach sorgfältigen Versuchen im Eudiometer war ausser einer minimalen Menge von Sauerstoff kein weiteres Gas beigemischt.

Zur weiteren Untersuchung stellte ich mir eine Lösung von

Eisenoxydulnitrat durch genaues Ausfällen von salpetersaurem Baryum mit schwefelsaurem Eisenoxydul dar. Die hellgrünliche Lösung hielt sich, durch Aufgiessen von Benzol gegen die Einwirkung der Luft geschützt, eine Reihe von Tagen fast unverändert.

Vorversuche zeigten, dass diese Lösung, mit Eisen behandelt, ebenfalls den schwarzen Körper bildet, während Gasblasen entweichen und Ammonsalze in der Flüssigkeit enthalten sind. Hervorzuheben ist, dass ein Theil des entstandenen Produktes sich immer in spiegelnden, schwarzen, fast metallglänzenden Flächen auf den benutzten Glasgefässen ansetzt. Dass das entweichende Gas aus Stickstoff besteht, ist oben angegeben.

Die Einwirkung von Eisen auf Eisenoxydulnitratlösung wurde nun mit gewogenen Mengen, beziehentlich mit Flüssigkeitsmengen von bekanntem Gehalt in einem Kohlensäurestrom vorgenommen. Die Kohlensäure wurde durch Schwefelsäure aus Natriumhydrocarbonat entwickelt und wurde vollständig von Kalilauge absorbirt, war also ganz rein. Der gebildete Stickstoff wurde in einer Gasmessröhre aufgefangen.

Es kamen zur Verwendung:

20 cc Eisenoxydulnitratlösung mit 0,8356 $Fe(NO_3)_2$,
gepulvertes Eisen = 8,4136 gr.

Während der Einwirkung wurde Stickstoff entwickelt (auf 760 mm Druck und 0° Temperatur umgerechnet) = 2,757 cc = 0,00125 gr.

Der abfiltrirte, erst durch Ueberleiten trockner Kohlensäure, dann über Schwefelsäure getrocknete Rückstand wog 8,9784 gr. An den Glaswänden waren zurückgeblieben und durch Auswaschen nicht zu entfernen (in Salzsäure gelöst und dann als Eisenoxyd bestimmt) = 0,0121 gr Eisen.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde auf 300 cc verdünnt. In 50 cc wurde das noch enthaltene Eisenoxydulnitrat bestimmt und gab 0,0126 Eisenoxyd, oder für die ganze Menge berechnet = 0,1701 Eisenoxydulnitrat.

Aus der übrigen Flüssigkeit wurde das Eisensalz durch mehrstündiges Durchleiten von Luft ausgefällt und in der filtrirten Flüssigkeit das Ammoniak bestimmt.

50 cc mit Platinchlorid eingedampft ergaben 0,1315 $(NH_4)_2 PtCl_6$ gleich 0,0636 NH_4 (als Gehalt der ganzen Flüssigkeit).

Es waren demnach zur Wirkung 0,6655 Eisenoxydulnitrat gekommen, dieselben bestehen aus

0,2070 Eisen,
0,1035 Stickstoff,
0,3549 Sauerstoff,
0,6654.

Das Ammoniumsalz konnte nur durch die Einwirkung des reducirenden Eisens gebildet sein. Eine entsprechende Menge Salpetersäure musste daher ihren Sauerstoff abgegeben haben.

Der gefundenen Menge von Chlorplatinammonium entsprechen 0,0495 Stickstoff, rechnet man hierzu das Gewicht des als Gas entwichenen Stickstoffes mit 0,0012, so ergiebt sich, dass 3,3 Milligramm an der Hälfte des vorhandenen Stickstoffes fehlen. Man darf also ohne Willkür behaupten, dass die Hälfte der vorhandenen Salpetersäure zu Ammoniak oxydirt worden ist. Bei der Besprechung der Einwirkung des Ammoniumnitrats auf Eisen wird auch angedeutet werden, wodurch der Fehler hervorgebracht wird, und der Nachweis geführt werden, dass das entwickelte Stickstoffgas eine Folge der weiteren Oxydation des Ammoniaks ist.

Das gebildete Eisenoxyduloxyd wurde auf ein gewogenes Filter gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur in einem Kohlensäurestrom und später über Schwefelsäure getrocknet. Merkbare Spuren einer ferneren Oxydation waren nicht vorhanden. Dieser langsame Weg des Trocknens war unbedingt nothwendig, da bei Anwendung höherer Temperaturen das Wasser auf das überschüssig beigemischte metallische Eisen einwirkt, dasselbe oxydirt und die Analyse unbrauchbar macht.

Die trockne Substanz wog 8,9784 gr. Bei der Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak musste Wasser in Wirkung treten, dessen Sauerstoff zur Oxydation des Eisens verwendet werden konnte. Es entsprechen dem erforderlichen Wasserstoff 0,1183 Sauerstoff.

Es sind also an Sauerstoff zur Oxydation des Eisens vorhanden

0,1774 gr aus der Salpetersäure,
0,1183 gr aus dem zersetzten Wasser,
zusammen 0,2958 gr Sauerstoff.

Vorhanden waren an Eisen

8,4136 gr als Metall,
0,2070 gr aus dem Ferronitrat,
zusammen — 8,6206 gr Eisen.

Das Reaktionsprodukt wog 8,9784 gr, hierzu das an der Glaswand zurückgebliebene Eisen = 0,0121 gr,
zusammen 8,9905 gr.

Zieht man den rechnungsmässig gefundenen disponiblen Sauerstoff und das angewendete Eisen ab, so ergiebt sich

8,9905 gr Endprodukt,
8,6206 gr verwendetes Eisen,
0,3699 gr,
0,2957 gr vorhandener Sauerstoff,
Ueberschuss 0,0742 gr.

Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass wahrscheinlich ein Hydrat des Eisenoxyduloxydes vorliegt. Bisher hat sich immer ein solches, welches der Formel $Fe_3O_4 + H_2O$ entspricht, als das beständigste erwiesen. Nimmt man auch für das hier entstandene Produkt diese Formel als wahrschein-

lichste an, so entspricht der gefundenen Sauerstoffmenge 0,0811 Wasser.

Der geringe Rückstand im Glasgefäss war spiegelnd abgeschieden; es erscheint daher kaum zweifelhaft, dass derselbe aus reinem Eisenoxyduloxydhydrat bestand. Berechnet man die den gefundenen 0,0221 gr Eisen entsprechende Sauerstoff- und Wasserstoffmenge, so findet man 0,0059 gr, diese zu den gefundenen 0,0742 gr hinzugefügt, giebt 0,0801; eine Zahl, welche dem theoretischen Werthe fast ganz entspricht.

Es wird später gezeigt werden, dass die Zersetzungen mit der Bildung des salpetersauren Ammons nicht abgeschlossen sind, indem das Ammonnitrat noch weiter auf das überschüssige Eisen einwirkt. Die Folge ist, dass man meist ein grösseres Volumen Stickstoff erhält und anderseits etwas höhere Werthe für den aufgenommenen Sauerstoff findet. Aus diesen Gründen scheint es mir wahrscheinlich, dass trotz der auf ein Milligramm stimmenden mitgetheilten Analyse schon beim Trocknen eine geringe Menge Wasser entwichen ist und sich eigentlich ein etwas höherer Werth für das Eisenoxyduloxyd ergeben musste, wie ihn auch andere Analysen, die zur Bestätigung der mitgetheilten unternommen wurden, ergeben haben.

Zweifellos ist aber, dass die Zersetzung des salpetersauren Eisenoxyduls durch Eisen analytisch genau nach folgender Formel verläuft:

$$4\,Fe(NO_3)_2 + 13\,H_2O + 11\,Fe = 4\,NH_4(NO_3) + 5\,Fe_3O_4,\ H_2O.$$

Salpetersaures Ammon und Eisen.

Es lag nahe, die Einwirkung des Ammoniumnitrats auf Eisen weiter zu untersuchen, zumal die wässerige Lösung dieses Salzes sich bei angestellten Versuchen ebenfalls geeignet zeigte, Eisen in den passiven Zustand zu versetzen. Die Umsetzungen sind jedoch so mannigfaltig, dass es nicht gelang, sie mit genügender Schärfe analytisch verfolgen zu können, obgleich die auftretenden Produkte über den Weg und Verlauf der Processe keinen Zweifel lassen konnten.

Bringt man in eine wässerige Lösung des salpetersauren Ammons Eisenpulver, so tritt schon in der Kälte nach kurzer Zeit ein starker Geruch nach Ammoniak auf und gleichzeitig findet sich in der Flüssigkeit eine reichliche Menge von Eisenoxydulnitrat gelöst.

Bei dauernder Einwirkung bildet sich, offenbar in Folge der Zersetzungen zwischen dem Ferronitrat und dem Eisen, Eisenoxyduloxyd, wie dies genauer ausgeführt worden ist. Die abfiltrirte Flüssigkeit hat einen Gehalt an allen niedern Oxydationsstufen der Salpetersäure. Sie zeigt starken Gehalt an salpetriger Säure, so dass Jodkaliumlösung direkt gebräunt wird. Endlich findet sich noch Nitrosylammonium in der Flüssigkeit, und reichliche Mengen von freiem Stickstoff entweichen.

Erst hier möchte ich darauf hinweisen, dass sich alle diese Körper auch bei der vorbeschriebenen Einwirkung von Eisen auf salpetersaure Eisensalze bilden und in den Filtraten finden, da sie aber offenbar eine Folge von Zersetzungen sind, welche das Ammonnitrat betreffen, so schien es mir berechtigter, dieselben erst hier zu besprechen.

Von besonderem Interesse scheint das Auftreten des Nitrosylammoniums zu sein: ein Körper, dessen Darstellung die Chemie noch nicht kannte und den zu isoliren mir bisher noch nicht gelungen ist. Den Nachweis der Bildung giebt das Silbersalz. Versetzt man die filtrirte und durch Einleiten von Luft vom Eisen befreite Flüssigkeit mit Silberlösung, so scheidet sich ein hellgelblich gefärbtes Salz ab. Zur Analyse verwendete ich sowohl aus Flüssigkeiten von Eisennitrat 1, wie solchen aus Ammonnitrat gewonnene Niederschläge 2.

[1]) 0,1084 gr gaben beim Glühen 0,0828 gr Silber = 76,39 %.

[2]) 0,2312 gr gaben 0,2336 gr Chlorsilber = 0,1756 Silber = 75,95 %.

Die Werthe stimmen annähernd, namentlich wenn man bedenkt, dass der reichliche Gehalt der Flüssigkeit an salpetriger Säure, und die Möglichkeit, dass etwas salpetrigsaures Silber dem Auswaschen entgangen sein kann, den Procentgehalt an Silber herabdrückt.

Aus dem Angegebenen lässt sich leicht der Gang der Zersetzung verfolgen, der zwischen Ammonnitrat und Eisen stattfindet. Zunächst wird Ammoniak frei gemacht, während sich salpetersaures Eisenoxydul bildet:

$$2\ NH_4NO_3 + Fe = Fe\ (NO_3)_2 + 2\ NH_3 + 2\ H.$$

Der Wasserstoff tritt nicht frei auf, sondern wird zur Oxydation eines Theiles des salpetersauren Ammons verwendet und je nach Zeitdauer und Temperatur bilden sich die verschiedenen Reduktionsprodukte.

Man kann diese Zersetzungen durch folgende Formeln veranschaulichen:

$$2\ H + NH_4(NO_3) = H_2O + NH_4(NO_2),$$
$$4\ H + NH_4(NO_3) = 2\ H_2O + NH_4(NO),$$
$$5\ H + NH_4(NO_3) = NH_3 + N + 3\ H_2O.$$

Zu bemerken ist noch, dass ich die Entwicklung von Stickoxydulgas bei der Einwirkung von Ammonnitrat auf Eisen, wie sie von Lorin angegeben wird[1]), nie beobachten konnte, obgleich ich wiederholt und sorgfältig danach in dem entwickelten Gasvolum gesucht habe. Es ist darum aber die Möglichkeit dieser Bildung durchaus nicht ausgeschlossen, sondern beweist nur, dass ich die dazu nöthigen Concentrations- und Temperaturverhältnisse bisher nicht eingehalten habe. Lässt man Alluminiumnitrat auf Eisen einwirken, so bilden sich immer reichliche Mengen von Stickoxydulgas. Bisher war es mir noch nicht mög-

[1]) Vergl. Jahresb. 1865 p. 124.

lich, die Untersuchung auch auf dieses Salz auszudehnen und die Verhältnisse festzustellen, unter denen die Entwicklung erfolgt.

Von andern salpetersauren Salzen zeigten sich noch die des Nickels, Kobalts, Aluminiums, Mangans, des Uranyl als befähigt, Eisen passiv zu machen. Bei allen konnte ich das Auftreten von salpetersaurem Eisenoxydul nachweisen und ist es wohl zweifellos, dass die Einwirkung dieses Salzes auf Eisen immer die Ursache der schützenden Oxydhülle ist, welche die Passivität hervorruft.

Es ergiebt sich daher, dass die chemischen Umsetzungen, welche bei dem Eintritt der Passivität statthaben, mannigfache sind. Alle die vorher geschilderten Processe finden thatsächlich, wie dies aus den Endprodukten zu ersehen ist, neben einander statt. Neben den rein chemischen Wirkungen kommen hier aber noch physikalische Massenwirkungen zu Stande, welche die Zersetzungen beeinflussen und nach bestimmten Richtungen verlaufen lassen. Nur so sind die Thatsachen zu erklären, dass Eisen aus salpetersaurem Eisenoxydul, wenn dieses die Hauptmasse der Salze ausmacht, Ammoniumnitrat bildet, und umgekehrt bei Vorherrschen dieses Körpers Ammoniak frei macht, um Ferronitrat zu bilden.

Nach dem Ausgeführten sind die Erscheinungen der Passivität leicht zu erklären. Offenbar ist die Wirkung der concentrirten Salpetersäure eine doppelte, einmal bildet sich Eisenoxyduloxyd und dies wird, wenn auch ganz allmählig, gelöst. Noch deutlicher tritt das Gleiche hervor, wenn Eisen in Berührung mit Platin in Salpetersäure ist; die Oxydation wird dann durch den zwischen Eisen und Platin entstehenden Strom verstärkt und das Eisen löst sich, scheinbar ohne Gasentwicklung und ohne seinen Metallglanz einzubüssen.

Von besonderem Interesse wäre es für mich gewesen, die Angaben von Wöhler, dass sich verschiedene Meteoreisen der Lösung eines Kupfersalzes gegenüber passiv, andere aktiv verhalten[1]), auf bestimmte Ursachen zurückzuführen.

Mir standen zwei Eisen zu Gebote, ein etwa 15 gr schweres Stück von Braunau und ein kleineres, etwa 4 gr schwer, von Seeläsgen. Das erstere ist schon von Wöhler als passiv erkannt worden, und bei der durchgehenden Aehnlichkeit dieser beiden Meteore überraschte es nicht, dass auch letzteres sich gegen neutrale Kupferlösung passiv verhielt. Bei Gegenwart von Säure sind die Meteoreisen stets aktiv und positiv gegen Kupfer.

Der grössere oder geringere Nickelgehalt ist hierbei, wie Wöhler zeigte, ohne Einfluss[2]); die etwa beigemengten Silicate üben keine Wirkung aus; Troilit wird durch Salpetersäure unter Schwefelabscheidung gelöst; es handelte sich also nur noch darum,

[1]) u. [2]) Pogg. Ann. 85 p. 488.

die Wirkungsweise des Schreibersit festzustellen. Ich konnte Schreibersit aus dem Meteor von Arva in Ungarn untersuchen. Verband ich aktives Eisen in verdünnter Salpetersäure mit dem Schreibersit, so bekam ich stets einen sehr schwachen Strom, welcher die Nadel eines eingeschalteten Multiplicators höchstens um drei Grad ablenkte. Das Eisen verhielt sich dabei positiv und löste sich ohne Schwierigkeit.

Es bleibt daher keine Annahme übrig als die, welche G. Wiedemann schon gemacht hat, dass der im Meteoreisen vertheilte Graphit lokale Ströme veranlasst, welche das Eisen schwach oxydiren und so die Fällung des Kupfers verhindern[1]).

Die Eigenschaft, Kupfer nicht zu fällen, findet sich auch bei vielen Roheisen, namentlich den grauen Sorten; aber auch Spiegeleisen, von dem man doch annehmen muss, dass der reichlich darin enthaltene Kohlenstoff fast ausschliesslich chemisch gebunden ist, zeigt häufig ein passives Verhalten. An einigen Stücken Siegner Spiegeleisen blieben, wenn es in Kupferlösung getaucht war, einzelne frische Bruchflächen oft mehrere Stunden ohne Kupferniederschlag, während der grössere Theil des Eisens schon vollkommen damit bedeckt, und trotzdem durch die Kupferlösung eine leitende Verbindung zwischen den Eisentheilen vorhanden war. Auf Krystallflächen liess sich die Thatsache nicht zurückführen; denn wenn man einer solchen Fläche, die Kupfer nicht reducirte, parallel eine dünne Lamelle abspaltete, zeigte sich die neue Bruchfläche meistens aktiv.

Waren einzelne Flächen des Spiegeleisens durch Liegen an der Luft mit einer sehr dünnen Oxydschicht bedeckt, so zeigten sich solche Bruchstücke oft vollkommen passiv und in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Berührte man sie mit einem in Aktion begriffenen Eisenstäbchen, so begann die Lösung, häufig überwog aber die Wirkung der negativen Oxydschicht und das Eisen sank in Passivität zurück.

Vom Stahl ist ein ähnliches Verhalten bekannt. Man sieht demnach, dass, mit Ausnahme des ganz kohlearmen Schmiedeeisens, alle Eisensorten ein ungleiches Verhalten gegen Kupferlösung zeigen. Es liegt daher kein Grund vor, anzunehmen, dass wahrscheinlich alle Meteore ursprünglich passives Eisen enthalten und erst auf der Erde in den aktiven Zustand übergehen[2]).

Um zu untersuchen, ob reducirende Körper, namentlich in saurer Lösung, die Passivität aufheben, bezichentlich um vergleichbare Resultate über die Wirkung der einzelnen Agentien zu erlangen, stellte ich eine Reihe Versuche an. Die Benutzung eines Galvanometers nach der Methode von Beetz suchte ich jedoch zu umgehen. Ich setzte den zu untersuchenden Flüssig-

[1]) Galvanismus p. 746.
[2]) Ann. Chem. 82 p. 248.

keiten einige Tropfen Kupfersulfatlösung zu, vorausgesetzt, dass nicht die Natur der Körper, wie bei Oxal- und Weinsäure, dessen Anwendung verbot. Ich hatte dadurch einen Indikator, welcher an Zuverlässigkeit mit der Beetz'schen Methode wetteiferte. Das Aufhören des passiven Zustandes zeigte sich durch momentane Kupferfällung. Benutzte ich ein Galvanometer, so fielen Umkehrung der Stromrichtung und Kupferabscheidung zusammen. Die Anwendung der Kupferlösung setzt jedoch sorgfältiges Beobachten voraus, am günstigsten ist es, wenn man in dünnen Reagirgläsern oder in Uhrgläsern die Versuche anstellt.

Bei den Versuchen mit schwefliger Säure, die ich nur schwefelsäurehaltig verwendete, war die Abscheidung von Schwefel, veranlasst durch die Zersetzung des sich bei der Lösung gleichzeitig bildenden unterschwefligsauren Eisens, ein ausgezeichnetes Merkmal.

Alles zu diesen Versuchen benutzte Eisen war in Salpetersäure von 1,5 sp. G. passiv gemacht, mit Säure von 1,2 sp. G. gewaschen, dann in concentrirte Ammoniakflüssigkeit gebracht und mit Fliesspapier abgetrocknet worden.

Ich benutzte zu den Versuchen verdünnte Schwefelsäure, sowohl allein als mit Lösungen von Eisenvitriol oder schwefliger Säure gemischt.

	Der Angriff erfolgte nach Minuten					
Schwefelsäure (1 Vol. + 5 Vol. H_2O	11	4	8	6	sofort	6
Verdünnte Schwefelsäure mit Eisenvitriol	10	3	4	7	$\frac{1}{2}$	6
Verdünnte Schwefelsäure mit schwefliger Säure	3	sofort	5	12	3	

Die völlige Unregelmässigkeit der gefundenen Zahlen zeigt, dass nicht der Einfluss der Reduktionsmittel, sondern ausschliesslich die auflösende Kraft der Säure in Wirkung tritt. Es ist dies leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass Eisen selbst in den Säuren, welche es angreifen, als Reduktionsmittel wirkt.

In Essigsäure und Weinsäure erhielt sich die Passivität durchschnittlich etwa eine halbe Stunde. In concentrirter Lösung von Oxalsäure erfolgte der Angriff ziemlich regelmässig in 10—12 Minuten.

Haloidsäuren, sowie Königswasser hoben die Passivität sofort auf. Ich kann in dieser Wirkung keine reducirenden Eigenschaften der Halogensäure sehen, sondern halte sie einfach für eine Folge der Fähigkeit derselben, Eisenoxyduloxyd rascher zu lösen, als dies andere Säuren vermögen.

Die Ursache der Passivität des Eisens ist somit in allen Fällen auf die Bildung eines elektronegativen und in Säuren

schwerlöslichen Ueberzugs von Eisenoxyduloxyd zurückgeführt. In Salzlösungen wird die Bildung desselben so lange andauern, wie eine metallische Oberfläche des Eisens vorhanden ist; anders in salpetersauren Lösungen. In denselben wird das Eisenoxyduloxyd dauernd gebildet und wieder gelöst. Diese beiden Processe werden beeinflusst durch galvanische Wirkungen, den Verdünnungsgrad der Säure und durch die Temperatur. Bedenkt man, dass gleichzeitig in der angewendeten Flüssigkeit fortgesetzt chemische Umsetzungen stattfinden, so ergiebt sich leicht, dass die Passivität statische Verhältnisse voraussetzt, die bei so vielen Variablen sehr wechselnde sein können und die Erscheinungen der Passivität so räthselhaft machten.

Nachtrag.

Nachdem die vorliegende Arbeit in allen wesentlichen Theilen abgeschlossen war, erschien im Mai 1881 eine Untersuchung von E. Bibart über denselben Gegenstand[1]). Bibart bringt eine Reihe physikalischer Versuche, welche sich als mannigfache Abänderungen der Versuche von Schönbein darstellen. Auf Grund genau derselben Analogieschlüsse, welche schon Faraday und Beetz veranlasst hatten, eine Oxydation des Eisens anzunehmen, kommt der Verfasser zu demselben Resultat.

---

[1]) Journ. de Phys. 1881.